





OAK ST. HDSF

CHEMISTRY LIBRARY

THE UNIVERSITY  
OF ILLINOIS  
LIBRARY

540.5  
ZH  
v. 5<sup>1</sup>



















ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ. СЕРИЯ А

*Zhurnal obshchei Khimii*

# ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

---

Б. ЖУРНАЛ ГОСУДАРСТВЕННОГО  
РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО О-ВА

---



УПРАВЛЕНИЕ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ НАРКОМПРОСА РСФСР  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ СЕКТОР НАРКОМТЯЖПРОМА

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТП СССР

ЛЕНИНГРАД

19 6

МОСКВА







540.5

Z H

v. 5<sup>1</sup>

CHEMISTRY LIBRARY

## УКАЗАТЕЛЬ ДЛЯ V ТОМА ЖУРНАЛА ОБЩЕЙ ХИМИИ

## ОГЛАВЛЕНИЕ ТОМА V (LXV)

	Стр.
1. А. И. Якубчик. Академик С. В. Лебедев . . . . .	1
2. С. В. Богданов и И. И. Левкоев. Действие гидроксилamina на бисульфитные соединения 1-нитрозо-2-нафтол-6- и -7-сульфокислот . . . . .	18
3. Н. Н. Мельников. О действии магний-бромфенила на дихлор-иодарилы . . . . .	28
4. Д. Степанов, Ф. Маршак и С. Белякова. Электролитическое покрытие сплавом железо-никкель . . . . .	30
5. Е. М. Иофинова-Гольдфейн и С. С. Гурвиц. Методы определения малых концентраций. Статья IX . . . . .	31
6. С. П. Макаров. Механизм конденсации ароматических оксиальдегидов с нитрометаном в присутствии органических оснований . . . . .	39
7. Я. М. Слободин. Изомеризация алленовых углеводов силикатами. Статья II . . . . .	48
8. А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина. Реакция фениларсина с органическими соединениями ртути, свинца и олова . . . . .	53
9. Н. А. Колосовский и А. Бектуров. Распределение фенилуксусной кислоты между двумя соприкасающимися жидкими фазами . . . . .	60
10. Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов. Распределение хлоруксусных кислот между водою и галоидпроизводными предельных углеводов . . . . .	63
11. Н. А. Колосовский и А. Бектуров. Распределение малоновой и этилиденмолочной кислот между водою и предельными одноатомными жирными спиртами . . . . .	69
12. В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова. О смешанных алко-голятах магния и их молекулярных соединениях. Статья II . . . . .	73
13. В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук. О смешанных алко-голятах магния и их молекулярных соединениях. Статья III . . . . .	83
14. Ю. Залькинд и З. Стецуро. О некоторых бромопроизводных нафталина . . . . .	94
15. К. Э. Краузе и Е. Н. Рослякова. К микрографии глета и сурика . . . . .	100
16. В. О. Лукашевич. Исследование редукции ароматических нитро-соединений. Статья I . . . . .	103
17. И. Цукерваник. О конденсации спиртов с ароматическими угле-водородами в присутствии безводного хлористого алюминия. Статья I . . . . .	117
18. О. К. Кудра. Исследование катодных процессов при электролизе растворов солей меди . . . . .	121
19. Е. И. Ахумов. О зависимости между раздельной и совместной растворимостью компонентов в тройной системе . . . . .	131
20. Н. И. Кобозев, Л. И. Каштанов и С. М. Кобрин. Исследова-ние роли каталитических факторов при термическом крекинге метана . . . . .	143
21. С. С. Васильев, М. В. Фролов, Л. И. Каштанов и Т. Л. Ка-сторская. Изучение цепного процесса при реакции между SO <sub>2</sub> и O <sub>3</sub> . Статья I . . . . .	149
22. Р. В. Мерцлин. К вопросу о положении области расслаивания двойных систем в координатах: b — c . . . . .	155
23. Р. В. Мерцлин. О физико-химической природе двойных жидких систем с нижней критической температурой . . . . .	161
24. Бинайendra Нат-Сен. Об образовании и устойчивости ком-плексных аммиакатов . . . . .	169
25. В. М. Плец. Зависимость взрывчатых свойств от химического строения . . . . .	173

973688



26. С. Л. Каган. Методы определения малых концентраций. Статья X . . .	179
27. Н. Д. Нагорская и А. В. Новоселова. Равновесие в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ . . .	182
28. Т. К. Гапоненков. Показатель преломления гидрозоль пектиновых веществ . . .	185
29. С. Карпачев, А. Стромберг и О. Полторацкая. Электропроводность и удельный вес в системе расплавленных солей $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$ . . .	189
30. П. К. Мигаль. Теплоты адсорбции паров из тока воздуха на активном угле при $24^\circ$ . . .	197
31. К. А. Кочешков. Метод синтеза смешанных двугалоидных оловоорганических соединений жирного ряда . . .	211
32. А. В. Бабаева и Т. А. Арчакова. Равновесие в системе $\text{NiCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ . . .	216
33. А. В. Бабаева и Л. Л. Клячко-Гурвич. Растворимость фторотантала калия в водных растворах плавиковой кислоты . . .	220
34. В. А. Плотников и С. И. Якубсон. Электрохимическое исследование системы $\text{AlBr}_3 - \text{KBr}$ в бромистом этиле . . .	224
35. И. Н. Путилова. Учение о лиофильных коллоидах. Статья IV . . .	227
36. И. Н. Путилова и С. М. Липатов. К учению о лиофильных коллоидах. Статья V . . .	232
37. С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин. Исследования в области гомологов камфорной группы. Статья IX . . .	239
38. А. П. Бархаш. Действие перекиси водорода на олефины . . .	254
39. В. В. Челинцев и Е. К. Никитин. Конденсация фурановых соединений. Статья IV . . .	256
40. В. В. Челинцев и М. Н. Тиличенко. Конденсация фурановых соединений. Статья V . . .	265
41. С. М. Ривкин и Е. А. Меерзон. Изомеризация линалоола в гераниол . . .	274
42. С. М. Ривкин. Синтез метилнафтилкетона . . .	277
43. С. Н. Наумов и З. М. Манулкин. Исследования в области металлорганических соединений олова . . .	281
44. Д. Степанов и Ф. Маршак. Окисление кислородом растворов сернокислой закиси олова . . .	289
45. Е. В. Алексеевский и Т. Г. Плаченков. Влияние некоторых физических и химических факторов на активность угля. Статья VI . . .	294
46. Е. В. Алексеевский и Ф. Ю. Рачинский. Исследование сорбции водяных паров из тока воздуха неорганическими гелями . . .	299
47. З. Е. Косолапов. Исследование дегидратации этилового спирта со смешанными катализаторами . . .	307
48. Н. А. Колосовский, А. Бектуров и Ф. С. Куликов. Распределение предельных одноосновных жирных кислот между двумя соприкасающимися жидкими фазами . . .	319
49. В. А. Плотников и Д. П. Зосимович. Образование сплавов в галванических элементах . . .	327
50. Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев. Электролиз хлорида натрия в жидком аммиаке. Статья I . . .	334
51. М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина. Изучение пирогенетических реакций уплотнения углеводородов. Статья II . . .	343
52. М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина. Изучение пирогенетических реакций уплотнения углеводородов. Статья III . . .	356
53. Г. А. Разуваев и М. М. Котон. Реакции перехода радикала фенила в металлоорганических соединениях . . .	361
54. Н. Н. Андреев и Л. Е. Куликова. К вопросу о переходе газа из растворенного состояния в дисперсное . . .	366
55. С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников. Исследование в области органических соединений таллия. Статья I . . .	371
56. С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников. Исследование в области органических соединений таллия. Статья II . . .	373
57. В. А. Плотников, И. Л. Кацнельсон и С. Г. Фридман. Электрохимическое окисление толуола в эфирно-водном растворе фосфорной кислоты . . .	378
58. М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина. Изучение пирогенетических реакций уплотнения углеводородов. Статья IV . . .	382



	Стр.
59. А. Е. Кретов и Я. Ф. Комиссаров. Тиокетоны жирного ряда. Статья I . . . . .	388
60. В. А. Плотников, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый. Электропроводность растворов LiJ, NaJ, RbJ в жидком иоде . . . . .	392
61. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Комплексы нитросоединений бензольного ряда с кислотами . . . . .	401
62. С. А. Плетенев и В. Н. Розов. Приложение законов кинетики к некоторым вторичным процессам при электролизе . . . . .	413
63. Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц. Изомеризация углеводов. Статья I . . . . .	422
64. А. Г. Бергман. Об обменном разложении в отсутствии растворителя. Статья XXVII . . . . .	432
65. К. Э. Краузе, А. В. Памфилов и Е. Н. Рослякова. О дисперсности сажи . . . . .	438
66. В. А. Киреев, С. И. Каплан и М. А. Романчук. Определение растворимости этилена, пропилена и бутилена в некоторых растворителях при температурах от $-20$ до $+40^\circ$ при давлении ниже одной атмосферы. Статья V . . . . .	444
67. Б. П. Федоров и А. А. Спрысков. Цветные реакции и спектрофотометрическое определение нитронафталинов . . . . .	450
68. В. П. Радищев. Об обменном разложении в отсутствии растворителя. Статья XXVIII . . . . .	455
69. Ф. М. Шемякин и А. Неумолотова. Калориметрическое определение титана галловой кислотой и сравнение с методом перекиси водорода . . . . .	491
70. С. М. Пузевская. К вопросу о новом систематическом ходе качественного анализа анионов . . . . .	498
71. Е. И. Ахумов и М. П. Головков. О химическом составе и оптических свойствах растворов. Статья I . . . . .	500
72. В. С. Малиновский. Действие иодистых алкилов на мышьяк-органические соединения гетероциклического ряда. Статья I . . . . .	510
73. С. П. Лагерев. Синтез $\beta$ -фенилбутанола . . . . .	515
74. С. П. Лагерев. О каталитическом гидрировании коричнеэтилового эфира под давлением . . . . .	517
75. Ю. А. Болтунов и М. А. Ворсина. Применение биметаллических электродов к титрованию кислот и щелочей . . . . .	519
76. Н. Н. Андреев. Измерение размеров частиц в коллоидном растворе по интенсивности прошедшего через него света . . . . .	529
77. А. Л. Клебанский и К. К. Чевычалова. Синтез $\beta$ -хлорпропионовой и акриловой кислот путем конденсации фосгена с этиленом . . . . .	535
78. П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев. Нитрование углеводов двуокисью азота в газовой фазе с применением (и без применения) ультрафиолетовых лучей . . . . .	
79. П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина. Изучение способности к полимеризации замещенных стиролов в зависимости от их строения . . . . .	555
80. Г. В. Челинцев. О конденсации карбонильных соединений с веществами способными образовывать металлоорганические или им таутомерные соединения под влиянием щелочных металлов и их водоразлагаемых производных . . . . .	562
81. Г. А. Разуваев и В. С. Малиновский. Гидроксипроизводные 10-алкил(арил)-9:10-дигидрофенарсазина. Статья II . . . . .	570
82. Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и С. Е. Аркина. Гидроксипроизводные 10-алкил(арил)-9:10-дигидрофенарсазина. Статья III . . . . .	575
83. В. Н. Ипатьев и К. Фрейтаг. Реакция двойного разложения и окисления неорганических соединений под давлением . . . . .	580
84. А. П. Семенцов. Некролог С. Н. Реформатского . . . . .	583
85. Е. Н. Таран. Об устойчивости титрованного раствора роданистого калия . . . . .	602
86. А. В. Памфилов, А. С. Худяков и Е. Г. Штандель. К химии титана. Хлорирование двуокиси титана . . . . .	605
87. В. Н. Ипатьев и П. В. Усачев. Окисление фосфора водой при высокой температуре и давлении в присутствии щелочи . . . . .	609
88. П. К. Мигаль. Механизм обменной адсорбции газов и паров . . . . .	614
89. М. С. Платонов и С. В. Анисимов. Действие галондалкилов на тиоальдегиды и сложные тиоэфиры . . . . .	622
90. С. Карпачев и А. Стромберг. Коэффициент внутреннего трения в системе расплавленных солей KCl—MgCl <sub>2</sub> . . . . .	625



	Стр.
91. Я. Фиалков и Н. Човник. Действие галогенидов калия на меркуро-хлорид . . . . .	631
92. С. И. Дьячковский и М. Ф. Иванова. Урановые коллоиды. Статья II . . . . .	638
93. В. В. Ипатьев и В. Г. Тронов. Вытеснение благородных металлов из растворов их солей водородом при атмосферном и повышенном давлении. Статья I . . . . .	643
94. В. Н. Уфимцев. Правила замещения при сульфировании нафталина и его производных . . . . .	653
95. В. В. Ипатьев и В. Г. Тронов. Вытеснение благородных металлов из растворов их солей водородом при атмосферном и высоком давлении. Статья II . . . . .	661
96. Ф. М. Шемякин и Т. В. Вашедченко. О цветных реакциях редких земель с пирогаллолом и галловой кислотой. Статья II . . . . .	667
97. Б. А. Рашкован. Определение малых концентраций мышьяковистого водорода в воздухе . . . . .	675
98. Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова. О получении и свойствах мезохлоракридина и акридона и их дериватов . . . . .	690
99. М. Усанович, Г. Козьмина и В. Тартаковская. Электропроводность и вязкость системы: серная кислота—нитробензол . . . . .	701
100. М. Усанович и А. Тененбаум. Вязкость системы: уксусная кислота—нитробензол . . . . .	709
101. М. Усанович и А. Наумова. Электропроводность системы: серная кислота—уксусная кислота . . . . .	712
102. Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година. Дигидроокиси третичных арсинов, арсениевые основания и их соли . . . . .	721
103. С. И. Дьячковский. К теории электрокапиллярного метода качественного анализа. Статья III . . . . .	728
104. С. И. Дьячковский и В. А. Ливанская. Коллоидно-химический гидролиз белковых веществ. Статья II . . . . .	731
105. П. С. Пищимука. О смоляной кислоте из живицы из <i>Pinus silvestris</i> . Статья I . . . . .	738
106. П. С. Пищимука. О продукте нитрования смоляной кислоты из <i>Pinus silvestris</i> . Статья II . . . . .	752
107. И. Цукерваник и К. Токарева. О конденсации спиртов с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия. Статья II . . . . .	764
108. И. Цукерваник и З. Назарова. Новые методы алкилирования фенолов . . . . .	767
109. Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев. К вопросу о расщепляемости двойных жидких систем . . . . .	771
110. Р. Гольц. Точное измерение объемов и точное титрование . . . . .	779
111. Л. Е. Сабина и Л. И. Терпугов. Поверхностное натяжение системы: серная кислота—вода . . . . .	783
112. О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик. Соединения пиридина с трехвалентным иодом . . . . .	788
113. А. Вальдман и Л. Л. Клячко-Гурвич. Растворимость азотнокислого кобальта в водных растворах азотной кислоты и точки превращения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	791
114. А. С. Гинзберг. О гидрогенизационном катализе. Статья II . . . . .	795
115. М. С. Сканави-Григорьева и Э. Б. Штернин. Исследования в области концентрированных растворов. Статья I . . . . .	799
116. В. К. Семченко и Т. Н. Иванова. Взаимная растворимость и поверхностное натяжение. Статья II . . . . .	807
117. А. А. Витт и Ф. М. Шемякин. К теории физико-химических периодических процессов. Статья I . . . . .	814
118. В. Г. Моор, Н. В. Стригалева и Л. В. Шилева. Кинетика и механизм термических превращений непредельных углеводов. Статья I . . . . .	818
119. Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожемяков. Упругость пара $\text{ZnCl}_2$ , $\text{PdCl}_2$ , $\text{CdCl}_2$ , $\text{SnCl}_2$ и $\text{AgCl}$ . . . . .	830
120. Д. Н. Тарасенков и А. В. Богословская. К вопросу о диссоциации NiS . . . . .	836
121. Н. Н. Мельников. Исследование в области анализа органических соединений. Статья I . . . . .	839

	Стр.
122. Н. И. Мельников. Исследование в области анализа органических соединений. Статья II . . . . .	841
123. Е. И. Ахумов. Исследование агрегатных состояний. Статья I . . . . .	843
124. В. И. Нестерова, Н. Н. Петин и К. В. Топчиева. Исследование равновесия и поверхностных явлений в системе: вода — муравьиная кислота — фенол . . . . .	848
125. С. И. Соколов и Р. А. Дулицкая. О взаимодействии желатинизаторов с солями железа, алюминия и хрома . . . . .	862
126. В. Н. Крестинский и М. К. Келбовская. Исследования в ацетиленовом ряду. Статья VI . . . . .	871
127. И. С. Иоффе и С. Г. Кузнецов. Диарилы и их производные. Статья IV . . . . .	877
128. Р. В. Мерцлин. Физико-химические свойства некоторых водных расслаивающихся систем, образованных аминами . . . . .	886
129. В. Ф. Усть-Качкинцев. К критике некоторых экспериментальных работ по физико-химическому анализу двойных систем . . . . .	892
130. Р. В. Мерцлин. О внутреннем трении двойных систем в критических зонах . . . . .	899
131. Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев. Гомогенизация аминами некоторых водноаминовых систем с верхней критической температурой расслаивания . . . . .	904
132. О. Ю. Магидсон и И. Г. Зильберг. О механизме окисления орто-толуолсульфамида в сахарин . . . . .	920
133. Д. Н. Тарасенков, А. Н. Григорович и А. В. Богословская. О методах определения упругости пара металлических соединений . . . . .	924
134. И. Путилова. Явление сорбции и химические процессы. Статья VII . . . . .	934
135. С. М. Шерлин и А. Я. Берлин. Мышьяковые производные карбазола . . . . .	938
136. Ф. М. Шемякин. К вопросу об эмиссионно-волновой теории периодических реакций. Статья VIII . . . . .	943
137. И. С. Иоффе и И. В. Грачев. Диарилы и их производные. Статья V . . . . .	950
138. А. В. Кирсанов и Т. В. Сазонова. О ванадийорганических соединениях. Статья I . . . . .	956
139. В. А. Киреев и Л. И. Вагранская. Определение растворимости цианистого натрия в воде и водных растворах едкого натра . . . . .	963
140. И. С. Яичников. Действие нормальной серной кислоты и нормального едкого натра на гликоколь . . . . .	967
141. И. С. Яичников. Взаимодействие гликоколя и глицил-глицина с никотином . . . . .	970
142. А. Д. Петров, А. П. Мещеряков и Д. Н. Андреев. О каталитической изомеризации под давлением н-гептана, н-октана и 2-гексена . . . . .	972
143. Б. А. Арбузов и В. С. Абрамов. О дегидратации линалоола и строении получающегося терпена . . . . .	977
144. М. В. Лихошерстов и Т. Д. Алдошин. Галогенирование и роданирование органических соединений с помощью дихлорпентаметилентетрамина . . . . .	981
145. П. Е. Попов. Исследование продуктов, получаемых при приготовлении кетонов по Фриделю и Крафтсу из хлорангидридов кислот и феноловых эфиров . . . . .	986
146. М. И. Ушаков, С. С. Лифшиц и Н. В. Жданова. Восстановление пиридина в пиперидин над никелевым катализатором . . . . .	993
147. М. Усанович. Об S-образных кривых внутреннего трения . . . . .	996
148. А. В. Новоселова и Н. Д. Нагорская. Равновесие в системе $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1002
149. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Определение активности непредельных органических соединений по электродвижущей силе реакции с натрием . . . . .	1007
150. Е. Ф. Зеберг. По вопросу об атомных равновесиях в частицах углеводородов ряда $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R}$ . . . . .	1016
151. И. Р. Морозов. О парахоре как функции плотности и молекулярного объема вещества в его различных химическом состоянии . . . . .	1020
152. А. Б. Брукер и Л. З. Сборовский. Изучение реакции окисления галогеноводородных солей фенилгидразина в присутствии солей меди . . . . .	1024
153. В. Л. Николаев. Николай Александрович Колосовский (некролог) . . . . .	1029



	Стр.
154. Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов. Парадокс в области распределения . . . . .	1037
155. Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов. Распределение предельных одноосновных жирных кислот между глицерином и другими органическими растворителями . . . . .	1041
156. Н. А. Колосовский. О центрах схождения кривых распределения веществ между двумя соприкасающимися жидкими фазами . . . . .	1045
157. Н. А. Колосовский и М. Ю. Левитас. Распределение капроновой кислоты между двумя соприкасающимися жидкими фазами . . . . .	1048
158. С. А. Щукарев и И. Б. Хахам. О распределении сероводорода между бензолом и водой . . . . .	1056
159. С. Б. Анисимов, В. М. Крашенинникова и М. С. Платонов. Исследование каталитических свойств рения и некоторых его соединений . . . . .	1059
160. В. А. Мазель. Внутреннее трение в системе хлор—сера . . . . .	1066
161. Р. В. Мерцлин. К вопросу о форме кривых критических температур двойных смесей . . . . .	1073
162. П. П. Порфиоров. Измерение емкости поляризованного ртутного электрода . . . . .	1077
163. Л. Кульберг. Применение органических ред-окси систем в качественном анализе. Статья I . . . . .	1085
164. А. Ф. Орленко. Электрокапиллярный метод качественного анализа катионов I подгруппы IV группы . . . . .	1091
165. Б. Я. Даин, И. В. Грановский и Е. С. Пузенкин. К вопросу о методике спектрального анализа сложных смесей . . . . .	1093
166. Н. К. Юрашевский. О гидрогенизации непредельных соединений . . . . .	1098
167. В. А. Плотников и Е. Я. Горенбейн. Соединение бромистого алюминия с бромидами лития, меди и серебра . . . . .	1108
168. В. А. Пьянков. О поглощении сероводорода и сернистого газа в токе воздуха . . . . .	1112
169. С. М. Липатов и А. А. Морозов. К учению о лиофильных коллоидах. Статья I . . . . .	1119
170. Ю. А. Клячко. Об аналитическом определении состояния кремния в алюминиевых сплавах. Статья I . . . . .	1130
171. Е. А. Никитина. О составе и свойствах фосфорновольфрамата калия . . . . .	1133
172. В. Д. Дьячков и О. С. Кожухова. О стойкости растворов алюмината натрия . . . . .	1139
173. Ф. М. Шемякин, Е. А. Фокина и П. Ф. Михалев. Исследование периодических реакций методом физико-химического анализа. Статья VI . . . . .	1145
174. К. А. Кочешков и М. М. Надь. Орто- и пара-толилстанноновые кислоты . . . . .	1158
175. А. С. Гинзберг и Н. Юрашевский. О гидрогенизационном катализе. Статья III . . . . .	1168
176. Р. Х. Фрейдлинка, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов. Арилирование ртутно-органических гидроксидов с помощью органических соединений олова, сурьмы и бора . . . . .	1171
177. Н. И. Путохин. О действии Na-метилата на изатин-N-уксусноэтиловый эфир . . . . .	1176
178. Г. А. Певцов. Исследование эфирного масла из <i>Crithmum maritimum</i> L. . . . .	1185
179. В. А. Фомин. Применение ксантогеновой реакции к дегидратации двутретичных $\alpha$ -гликолей . . . . .	1192
180. В. В. Вильямс, В. С. Смирнов и В. П. Гольмов. О природе кристаллического вещества из эфирного масла <i>Lachnophyllum Gossypinum</i> Vge. . . . .	1195
181. И. С. Иоффе и И. З. Смоляницкая. Диарилы и их производные. Статья VI . . . . .	1205
182. И. С. Иоффе. Диарилы и их производные. Статья VII . . . . .	1210
183. Н. Я. Демьянов и З. И. Шуйкина. Отношение циклобутиламина к окислителям . . . . .	1213
184. А. Я. Дринберг и А. А. Благонравова. Влияние структуры спиртового остатка на пленкообразующие свойства эфиров кислот из льняного масла . . . . .	1226
185. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Активность водорода в комплексах спиртов с непредельными органическими соединениями . . . . .	1233
186. Л. Кульберг. Применение органических ред-окси систем в количественном анализе. Статья II . . . . .	1240



	Стр.
187. Н. В. Кондырев и Г. В. Березовский. Упругость пара насыщенных растворов и гидратов хлористого магния . . . . .	1246
188. А. С. Гинзберг и Е. Евдокимова. О гидрогенизационном катализе. Статья IV . . . . .	1252
189. А. Л. Клебанский, А. С. Волкенштейн и А. П. Орлова. Синтез $\alpha$ - $\beta$ -дихлорбутадиена и его полимеризация . . . . .	1255
190. А. Н. Несмеянов и Р. Х. Шацкая. Производные аллильных эфиров фенолов, меркурированные в ядро . . . . .	1268
191. А. В. Раковский, Д. Н. Тарасенков и А. В. Командин. Влияние посторонней твердой фазы на температуру замерзания воды и слабых водных растворов. Статья I . . . . .	1273
192. О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий. Производные 1-метилангидрокотарнина и их анестетическое действие . . . . .	1279
193. М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон. Амидирование с помощью натрия и калий амида в ряду алколоидов. Статья II . . . . .	1289
194. М. С. Малиновский. Заметка об окрашивании фенолов с азотистой кислотой . . . . .	1297
195. Ю. А. Клячко. О модифицировании алюминиево-кремниевых сплавов. Статья II . . . . .	1299
196. О. Есин и А. Левин. Катодная поляризация при осаждении меди из растворов ее простых солей . . . . .	1302
197. В. Г. Гуревич, Б. А. Рашкован. Раздельное определение мышьяковистого и фосфористого водорода в воздухе . . . . .	1317
198. М. В. Алексеева. Методы определения малых концентраций. Статья II . . . . .	1324
199. О. Есин и Е. Алфимова. Совместный разряд ионов никкеля и водорода из растворов простых солей никкеля . . . . .	1331
200. В. А. Плотников и С. И. Якубсон. Электрохимическое исследование бромных растворов ацетамида . . . . .	1337
201. Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина. Исследования в области производных (1,2)-дифенилэтана . . . . .	1342
202. М. В. Лихошерстов и А. А. Петров. Хлоралкоксилирование олефинов действием хлора на олефины в присутствии спиртовой щелочи . . . . .	1348
203. М. С. Малиновский. О распадении ароматических арсинов при реакции Фриделя и Крафтса . . . . .	1355
204. А. А. Морозов. К учению о лиофильных коллоидах. Статья II . . . . .	1359
205. А. Кузин. О синтезе сахаров из формальдегида. Статья II . . . . .	1373
206. О. Есин, Т. Беклемишева и А. Матанцев. Совместный разряд ионов кадмия и водорода из растворов простых солей кадмия . . . . .	1383
207. М. И. Ушаков и В. О. Чистов. О солеобразных свойствах галоидов. Взаимодействие брома с азотнокислым серебром . . . . .	1387
208. М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг. О солеобразных свойствах галоидов. Взаимодействие соединений одновалентных положительных галоидов с неопредельными углеводородами . . . . .	1391
209. В. А. Киреев и А. А. Попов. Определение упругости насыщенного пара некоторых веществ . . . . .	1399
210. Гильм Камай. К вопросу о стереохимии трехвалентного мышьяка. Статья I . . . . .	1402
211. В. Н. Ипатьев и Н. Pines. Полимеризация этилена под давлением в присутствии фосфорной кислоты . . . . .	1407
212. Я. М. Слободин. К вопросу о димеризации дивинила . . . . .	14
213. С. В. Лебедев, А. И. Гуляева и А. А. Васильев. Гидрогенизация винилацетилена . . . . .	1421
214. В. А. Плотников и Е. Я. Горенбейн. Электрохимическое исследование бромидов лития, рубидия, серебра в бромэтиловом растворе бромистого алюминия . . . . .	1434
215. А. В. Раковский, Д. Н. Тарасенко и А. В. Командин. Влияние посторонней твердой фазы на температуру замерзания воды и слабых водных растворов. Статья II . . . . .	1441
216. Е. И. Ахумов. Исследование агрегатных состояний. Статья II . . . . .	1445
217. С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева. Исследования в области органических соединений таллия. Статья III . . . . .	1455
218. Н. В. Кошкин. Получение NN-двузамещенных барбитуровых и тиобарбитуровых кислот . . . . .	1460



	Стр.
219. Л. Г. Цюрих и А. А. Гинзбург. Роль промежуточных соединений в процессе полимеризации ацетилена с помощью катализаторов. Статья I	1468
220. С. А. Барков. О характере комбинирования цветов в индивидуальной молекуле красителя	1479
221. Т. К. Гапоненков. Заметки к получению нитрозитов	1488
222. Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков. О действии ароматических нитросоединений на магнийгалоидарилы	1487
223. А. В. Кирсанов и Я. Н. Иващенко. О механизме амидирования натрий-амидом. Статья I	1494
224. О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов. Хинолиновые производные, как источник противомаларийных препаратов. Статья IV	1500
225. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг и В. Н. Подчайнова. Внутреннее трение и электропроводность в системе расплавленных солей KCl—LiCl	1511
226. А. Кузин. О каталитическом влиянии моноз на конденсацию альдегидов. Статья II	1521
227. Т. А. Зайдес. К вопросу взаимодействия солей трехвалентного железа с органическими кислотами	1531
228. И. И. Ванин и А. А. Черноярова. К вопросу о перемещении двойной связи в 6,7- и 9,10-олеиновых кислотах	1531
229. В. А. Пьянков. Об окислении галогенидов щелочных металлов молекулярным кислородом в присутствии ртути и активированного угля	1541
230. А. В. Памфилов и О. С. Федорова. Черное и белое электролитическое серебро	1551
231. В. В. Феофилактов и А. А. Иванов. Синтез циклогексан-(1,1,4,4)-тетракарбоновой кислоты и циклогексан-(1,4)-дикарбоновых кислот	1551
232. В. П. Гольмов. К механизму изомеризации циклических аминов	1561
233. Л. П. Кулев. О природе комплексов фенолов с аминами	1561
234. Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов. О мезодериватах акридина. Статья IV	1571
235. Н. Н. Ворожцов и А. В. Гуторко. Исследования в нафталиновом ряду. Статья IV	1581
236. С. М. Шерлин и В. С. Величкин. Действие триметилен-хлорбромиды на $\alpha$ -аминопиридин	1581
237. С. В. Лебедев и С. М. Орлов. Исследования в области полимеризации. Статья XV	1581
238. С. В. Лебедев и Ю. А. Боргман. Исследование в области полимеризации. Статья XVI	1591
239. С. А. Забоев и Н. А. Кудрявцев. К вопросу о роданировании органических соединений	1601
240. Б. Н. Долгов, М. М. Котон и С. Ш. Лельчук. Синтез этилацетата через дигидрогенизацию этанола. Статья I	1611
241. В. В. Пигулевский и Е. Я. Яржемская. Каталитическое окисление бензола в газовой фазе	1621
242. Е. Г. Штандель. К химии титана. Статья II	1621
243. Г. В. Пигулевский. Влияние климатических условий на содержание смол у хвойных	1631
244. П. П. Сурмин. Условия конденсации ацетонных молекул между собою	1631
245. П. П. Сурмин. Конденсация ацетона и окиси мезитила с фурфуролом	1641
246. С. И. Чербов. Исследования теплоты испарения в системе сероуглерод—метилловый спирт	1641
247. В. В. Василевский, Ф. И. Блоштейн и Б. Д. Кустря. Некоторые данные о влиянии строения на взрывчатые свойства органических соединений	1651
248. А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач. О геометрической изомерии галогено-замещенных этеновых кислот	1661
249. А. Е. Фаворский и П. А. Тихомолов. К вопросу о взаимном влиянии радикалов на их миграцию	1671
250. И. С. Иоффе, С. Г. Кузнецов и С. Литовский. Диарилы и их производные. Статья VIII	1681
251. Д. Н. Тарасенков и А. В. Богословская. Упругость парабинарных смесей $PbCl_2$ — $AgCl$	1681

	Стр.
252. Я. В. Дурдин и А. М. Маркевич. Краевой эффект при растворении металлического магния в водных растворах органических кислот	1690
253. С. Н. Данилов и С. М. Ризов. Винил-циклогексил-карбинол	1696
254. М. П. Опарина. Пиридил-2-уксусная и пиридил-2,6-диуксусная кислоты	1699
255. П. П. Шорыгин и В. Н. Белов. О попытке замыкания гетероцикла в N-(3-окси-этил)-анилине и о бензольных производных его	1707
256. А. В. Топичев. К вопросу получения чистой $N_2O_4$	1718
257. Ю. С. Залькинд. О присоединении водорода к ацетиленовым производным. Статья XXII	1723
258. А. Е. Фаворский. К изомерным превращениям кетонов в кетоны при нагревании с хлористым цинком	1728
259. Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов. О мезодериватах акридина. Статья V	1736
260. Е. И. Ахумов, Н. А. Гончаров и Е. А. Езерова. Электролиз нитрата натрия в жидком аммиаке	1744
261. Л. Кульберг. Об открытии бензида и толида при совместном присутствии	1754
262. М. Усанович. О диаграммах физико-химического анализа иррациональных систем	1757
263. И. М. Коган и А. И. Кизбер. О восстановлении нитротолуолов растворами сернистых щелочей	1762
264. Ю. С. Залькинд и В. И. Церешко. Присоединение водорода к ацетиленовым производным. Статья XXIII	1768
265. Ю. А. Горин и О. М. Неймарк. О механизме контактного превращения спиртов в двуэтиленовые углеводороды по способу С. В. Лебедева	1772
266. Л. Л. Клячко-Гурвич и Н. Оганджанова. Равновесие в системе: сернокислый кобальт—серная кислота—вода	1781
267. Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева. Новый метод синтеза дигалоидталлий-органических соединений	1786
268. Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская и С. Е. Лившиц. Изомеризация углеводов. Статья II	1791
269. Г. В. Пигулевский и З. Г. Чистова. Исследование масла <i>Persea botryoides</i> Ait	1798
270. З. Г. Чистова. Исследование масла <i>Artemisia sacrorum</i> Ledeb.	1801
271. М. А. Фаворская. Исследование масла <i>Artemisia kryloviana</i> Steinb	1804
272. Ю. А. Драницина. Исследование масла <i>Hyssopus ambiguus</i> (Lam.) Pjij	1811
273. В. М. Родионов, В. Н. Белов и В. В. Левченко. Исследование области электросинтеза ароматических карбоновых кислот. Статья I	1817
274. Я. М. Слободин. Количественное определение диаллила и дипропила в их смесях методом гидрогенизации	1830
275. А. В. Памфилов и Р. В. Тейс. Спектры поглощения растворов йода. Статья I	1833
276. С. В. Лебедев и С. Р. Сергиенко. О димеризации бутадиена-1,3	1839
277. С. В. Лебедев и Н. А. Кудрявцев. О действии некоторых синктов на углеводороды, содержащие в молекуле третично-бутиловый радикал	1859



# ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 1935 г.

- Абрамов, В. С., см. Арбузов, Б. А.
- Азарх, З. И. Синтез гидрокси-10-диметил-9:10-дигидрофенорсазина, 572 (в работе Г. А. Разуваева и В. С. Малиновского. Гидрокси-производные 10-алкил-(арил)-9:10-дигидрофенорсазина, 570).
- Алдошин, Т. Д., см. Лихошерстов, М. В.
- Алексеева, М. В. Методы определения малых концентраций. Сообщение II, 1324.
- Алексеевский, Е. В. и Плачевнов, Т. Г. Влияние физических и химических факторов на активность угля, 294.
- и Рачинский, Ф. Ю. Исследование сорбции водяных паров из тока воздуха неорганическими гелями, 299.
- Алфимова, Е., см. Есин, О.
- Андреев, Д. Н., см. Петров, А. Д.
- Андреев, Н. Н. Измерение размеров частиц в коллоидном растворе по интенсивности прошедшего через него света, 529.
- и Куликова, Л. Е. К вопросу о переходе газа из растворенного состояния в дисперсное, 366.
- Анисимов, С. Б., Крашенинникова, В. М. и Платонов, М. С. Исследование каталитических свойств рения и некоторых его соединений, 1059.
- см. Платонов, М. С.
- Арбузов, Б. А. и Абрамов, В. С. О дегидрации линаоола и строении получающегося терпена, 977.
- Аркина, С. Е., см. Разуваев, Г. А.
- Арчакова, Т. А., см. Бабаева, А. В.
- Ахумов, Е. И. О зависимости между раздельной и совместной растворимостью компонентов в тройной системе, 131.
- Исследование агрегатных состояний. Сообщение I, 843.
- Исследование агрегатных состояний. Сообщение II, 1445.
- и Васильев, Б. Б. Электролиз хлорида натрия в жидком аммиаке, 334.
- и Головков, М. П. О химическом составе и оптических свойствах растворов, 500.
- Ахумов, Е. И., Гончаров, И. А. и Езерова, Е. А. Электролиз нитрата натрия в жидком аммиаке, 1744.
- Бабаева, А. В. и Арчакова, Т. А. Равновесие в системе  $\text{NiCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$ , 216.
- и Клячко-Гурвич, Л. Л. Растворимость фтороплатината калия в водных растворах плавиковой кислоты, 220.
- Барков, С. А. О характере комбинирования цветов в индивидуальной молекуле красителя, 1479.
- Бархаш, А. П. Действие перекиси водорода на олефины, 254.
- Беклемешева, Т., см. Есин, О.
- Бектуров, А., см. Колосовский, Н. А.
- Белов, В. Н., см. Родионов, В. М.
- см. Шорыгин, П. П.
- Белякова, Е., см. Степанов, Д.
- Бергман, А. Г. Об обменном разложении в отсутствии растворителя, 432.
- Березовский, Г. В., см. Кондырев, Н. В.
- Беркутов, А., см. Колосовский, Н. А.
- Берлин, А. Я., см. Шерлин, С. М.
- Бинайендро Нат-Сен. Об образовании и устойчивости комплексных аммиакатов, 169.
- Благоднравова, А. А., см. Дринберг, А. Я.
- Блоштейн, Ф. Н., см. Василевский, В. В.
- Богданов, С. В. и Левкоев, И. И. Действие гидроксилamina на бисульфитные соединения 1-нитрозо-2-нафтол-6 и 7-сульфокислот, 18.
- Богословская, А. В., см. Тарасенков, Д. Н.
- Болтунов, Ю. А. и Ворсина, И. А. Применение биметаллических электродов к титрованию кислот и щелочей, 519.
- Боргман, Ю. А., см. Лебедев, С. В.
- Брукер, А. Б. и Соборовский, Л. З. Изучение реакции окисления галогеноводородных солей фенилгидразина в присутствии солей меди, 1024.
- Вагранская, Л. И., см. Киреев, А. И.
- Вальдман, А. и Клячко-Гур

- вич, Л. Л. Растворимость азотно-кислого кобальта в водных растворах азотной кислоты и точки превращения  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 791.
- Занин, И. И. и Черноярова, А. А. К вопросу о перемещении двойной связи в 6,7- и 9,10-олеиновых кислотах, 1537.
- Засилевский, В. В., Блоштейн, Ф. И. и Кустря, Б. Д. Некоторые данные о влиянии строения на взрывчатые свойства органических соединений, 1652.
- Засильев, А. А., см. Лебедев, С. В.
- Засильев, Б. Б., см. Ахумов, Е. И.
- Засильев, С. С., Фролов, М. В., Каштанов, Л. И. и Касторская, Т. Л. Изучение цепного процесса при реакции между  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_3$ , 149.
- Зашедченко, Т. В., см. Шемякин, Ф. М.
- Зеличкин, В. С., см. Шерлин, С. И.
- Зильямс, В. В., Смирнов, В. С. и Гольмов, В. П. О природе кристаллического вещества из эфирного масла *Lachnophyllum Gossypinum*, 1195.
- Итт, А. А. и Шемякин, Ф. М. К теории физико-химических периодических процессов, 814.
- Илкенштейн, А. С., см. Клебanskiй, А. Л.
- Иорощов, Н. Н. и Гуторко, А. В. Исследования в нафталиновом ряду, 1581.
- Иорсина, И. А., см. Болтунов, Ю. А.
- Иппоненков, Т. К. Заметки к получению нитрозитов, 1485.
- Показатель преломления гидрозолей пектиновых веществ, 185.
- Игнзберг, А. С. О гидрогенизационном катализе. Сообщение II, 795.
- и Юрашевский, Ю. О гидрогенизационном катализе. Сообщение III, 1168.
- и Евдокимова, Е. О. гидрогенизационном катализе. Сообщение IV, 1252.
- Игнзбург, А. А., см. Цюрих, Л. Т.
- Иодина, Д. А., см. Разуваев, Г. А.
- Иоловков, М. П., см. Ахумов, Е. И.
- Иольмов, В. П. К механизму изомеризации циклических аминов, 1562.
- см. Вильямс, В. В.
- Иольц, Р. К. Точное измерение объемов и точное титрование, 779.
- Иончаров, И. А., см. Ахумов, Е. И.
- Иорбовицкий, И. Е., см. Магидсон, О. Ю.
- Иоренбейн, Е. Я., см. Плотников, В. А.
- Иорин, Ю. А. и Неймарк, О. М.
- О механизме превращения контактного спирта в двуэтиленовые углеводороды по способу С. В. Лебедева, 1772.
- Грановский, И. В., см. Даин, Б. Я.
- Грачев, И. В., см. Иоффе, И. С.
- Грачева, Г. П., см. Мельников, Н. Н.
- см. Наметкин, С. С.
- Григорович, А. Н., см. Тарасенков, Д. Н.
- Гуляев, А. М., см. Лебедев, С. В.
- Гурвиц, С. С., см. Иофинова—Гольдфейн, Е. И.
- Гуревич, В. Г. и Рашковин, Б. А. Раздельное определение мышьяковистого и фосфористого водорода в воздухе, 1317.
- Гуторко, А. В., см. Ворожцов, Н. Н.
- Даин, Б. Я., Грановский, И. В. и Пузенкин, Е. С. По вопросу о методике спектрального анализа сложных смесей, 1093.
- Данилов, С. Н. и Ризов, С. М. Винил-циклогексил-карбинол, 1696.
- Демьянов, Н. Я. и Шуйкина, З. И. Отношение циклобутиламина к окислителям, 1213.
- Долгов, Б. Н., Котон, М. М. и Лельчук, С. Ш. Синтез этилацетата через дегидрогенизацию этанола, 1611.
- Драницина, Ю. А. Исследование масла *Hyssopus ambiguus*, 1811.
- Дринберг, А. Я. и Благонарадова, А. А. Влияние структуры спиртового остатка на пленкообразующие свойства эфиров кислот из льняного масла, 1226.
- Дроздов, Н. С. и Лезпова, Н. С. О получении и свойствах мезохлоракридина и акридона и их дериватов, 690.
- и Чернцов, О. М. О мезодериватах акридина. Сообщение IV, 1576.
- — О мезодериватах акридина. Сообщение V, 1736.
- Дьячков, В. Д. и Кожухова, О. С. О стойкости растворов алюмината натрия, 1139.
- Дьячковский, С. И. К теории электрокапиллярного метода качественного анализа, 728.
- и Иванов, М. Ф. Урановые коллоиды, 638.
- и Ливанская, В. А. Коллоидно-химический гидролиз белковых веществ, 731.
- Дулицкая, Р. А., см. Соколов, С. И.
- Дурдин, Я. В. и Маркевич, А. М. Краевой эффект при растворении металлического магния в водных растворах органических кислот, 1690.
- Евдокимова, Е., см. Гинзберг, А. С.



- Езерова, Е. А., см. Ахумов, Е. И.  
 Есий, О. и Алфимова, Е. Совместный разряд ионов никкеля и водорода из растворов простых солей никкеля, 1331.  
 — Беклемешева, М. и Матанцев. Совместный разряд ионов кадмия и водорода из растворов простых солей кадмия, 1383.  
 — и Левин, А. Катодная поляризация при осаждении меди из растворов ее простых солей, 1302.
- Жданова, Н. В., см. Ушаков, М. И.  
 Жигач, А. Ф. Синтез гидрокси-9:10-дигидрофенарсазина, 572, (в работе Г. А. Разуваева и В. С. Малиновского: Гидрокси-производные 10-алкил(арил)-9:10-дигидрофенарсазина, 570).
- Забоев, С. А. и Кудрявцев, И. А. К вопросу о роданировании органических соединений, 1607.  
 Зайдес, А. К вопросу о взаимодействии солей трехвалентного железа с органическими кислотами, 1530.  
 Залькинд, Ю. С. О присоединении водорода к ацетиленовым производным. Сообщение XXII, 1723.  
 — и Стецуро, З. О некоторых бромпроизводных нафталина, 94.  
 — и Черешко, В. И. Присоединение водорода к ацетиленовым производным. Сообщение XXIII, 1768.  
 Зеберг, Е. Ф. По вопросу атомных равновесиях в частицах углеводородов ряда  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}$ , 1016.  
 Зильберг, И. Г., см. Магидсон, О. Ю.  
 Зосимович, Д. П., см. Плотников, В. А.
- Иванов, А. А., см. Феофилактов, В. Т.  
 Иванова, М. Ф., см. Дьячковский, С. И.  
 Иванова, Т. Н., см. Семенченко, В. К.  
 Иващенко, Я. Н., см. Кирсанов, А. В.  
 Иоффе, И. С. Диарилы, их производные. Сообщение VII, 1210.  
 — и Трачев, И. В. Диарилы, их производные. Сообщение V, 950.  
 — и Кузнецов, С. Г. Диарилы, их производные. Сообщение IV, 877.  
 Иоффе, И. С., Кузнецов, С. Г. и Литовский, С. Диарилы, производные. Сообщение VIII, 1685.  
 — и Смоляницкая, И. З. Диарилы, их производные. Сообщение VI, 1205.  
 Иофинова-Гольдфейн, Е. Я. и Гурвиц, С. С. Методы определения малых концентраций, 34.  
 Ипатьев, В. В. и Тронеv, В. Г. Вытеснение благородных металлов из растворов их солей водородом при атмосферном и повышенном давлении. Сообщение I, 643.  
 Ипатьев, В. В. и Тронеv, В. Г. Вытеснение благородных металлов из растворов их солей водородом, при атмосферном и высоком давлении. Сообщение II, 661.  
 Ипатьев, В. Н. и Pines, H. Полимеризация этилена под давлением в присутствии фосфорной кислоты, 1407.  
 — и Усачев, П. В. Окисление фосфора водой при высокой температуре и давлении в присутствии щелочи, 609.  
 — и Фрейтаг, К. Реакция двойного разложения и окисления неорганических соединений под давлением, 580.
- Кабачник, М. И. и Кацнельсон, М. М. Амидирование с помощью натрий- и калий-амида в ряду алкалоидов, 1289.  
 Каган, С. Л. Методы определения малых концентраций, 179.  
 Камай, Г. К вопросу о стереохимии трехвалентного мышьяка. Сообщение I, 1402.  
 Каплан, С. И., см. Киреев, В. А.  
 Карпачев, С., Стромберг, А. и Полторацкая, О. Электропроводность и удельный вес в системе растительных солей  $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ , 189.  
 — Стромберг, А. Г. и Подчайнова, В. Н. Внутреннее трение и электропроводность в системе расплавленных солей  $\text{KCl}-\text{LiCl}$ , 1517.  
 — и Стромберг, А. Г. Коэффициент внутреннего трения в системе расплавленных солей  $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ , 625.  
 Касторская, Т. А., см. Васильев, С. С.  
 Кацнельсон, И. Л., см. Плотников, В. А.  
 Кацнельсон, М. М., см. Кабачник, М. И.  
 Каштанов, Л. И., см. Васильев, С. С.  
 — см. Кобозев, Н. И.  
 Келбовская, М. К., см. Крестинский, В. Н.  
 Кизбер, А. И., см. Коган, И. М.  
 Киреев, А. В. и Вагранская, Л. И. Определение растворимости цианистого натрия в воде и в водных растворах едкого натра, 963.  
 — Каплан, С. И. и Романчук, М. Н. Определение растворимости этилена, пропилена и бутилена в некоторых растворителях при температурах от  $-20^\circ$  до  $+40^\circ$  при давлениях ниже одной атмосферы, 444.

- иреев, В. А. и Попов, А. А. Определение упругости насыщенного пара некоторых веществ, 1399.
- ирсанов, А. В. и Иващенко, Я. Н. О механизме амидирования натрий-амидом. Сообщение I, 1494.
- и Сазонова, Т. В. О ванадий органических соединениях. Сообщение I, 956.
- ичкина, А. С., см. Курсанов, Д. Н.
- дебанский, А. Л., Волкенштейн, А. С. и Орлова, А. П. Синтез  $\alpha$ - $\beta$ -дихлорбутадиена и его полимеризация, 1255.
- и Чевычалова, К. К. Синтез  $\beta$ -хлорпропионовой и акриловой кислот путем конденсации фосгена с этиленом, 535.
- лячко, Ю. А. О модифицировании алюминиево-кремниевых сплавов. Сообщение II, 1299.
- Об аналитическом определении состояния кремния в алюминиевых сплавах. Сообщение I, 1130.
- лячко—Гурвич, Л. Л., см. Бабаева, А. В.
- см. Вальдман, А.
- и Оганджанова, Н. Равновесие в системе: серноокислый кобальт—серная кислота—вода, 1781.
- обозев, Н. И. Каштанов, Л. И. и Кобрин, С. М. Исследование роли каталитических факторов при термическом крекинге метана, 143.
- см. Кобозев, Н. И.
- обильская, М. В., см. Молдавский, Б. Л.
- оган, И. М. и Кизбер, А. И. О восстановлении нитротолуолов растворами сернистых щелочей, 1762.
- ожемяков, П. А., см. Тарасенков, Д. Н.
- ожухова, О. С., см. Дьячкова, В. Д.
- озьмина, Г., см. Усанович, М.
- олосовский, Н. А. О центрах схождения кривых распределения веществ между двумя соприкасающимися жидкими фазами, 1045.
- и Бектуров, А. Распределение малоновой и этилиденмолочной кислот между водою и предельными одноатомными спиртами, 69.
- и Бектуров, А. Распределение фенилуксусной кислоты между двумя соприкасающимися фазами, 60.
- Бектуров, А. и Куликов, Ф. С. Распределение предельных одноосновных жирных кислот между двумя соприкасающимися жидкими фазами, 319.
- и Куликов, Ф. С. Парадокс в области расслаивания, 1087.
- и Куликов, Ф. С. Распределение предельных одноосновных жирных кислот между глицерином и другими органическими растворителями, 1041.
- Колосовский, Н. А. и Куликов, Ф. С. Распределение хлоруксусных кислот между водою и галоидопроизводными предельных углеводов, 63.
- и Левитас, М. О. Распределение капроновой кислоты между двумя соприкасающимися жидкими фазами, 1048.
- Командин, А. В., см. Раковский, А. В.
- Комиссаров, Я. Ф., см. Кретов, А. Е.
- Кондырев, Н. В. и Березовский, Г. В. Упругость пара насыщенных растворов гидратов хлористого магния, 1246.
- Косолапов, З. Е. Исследование дегидратации этилового спирта смешанными катализаторами, 307.
- Костюченко, Л. Гидрирование диоксициклогексилацетилена, 1725, (в работе Ю. С. Залькинда. О присоединении водорода к ацетиленовым производным, 1722).
- Котон, М. М., см. Долгов, Б. И.
- см. Разуваев, Г. А.
- Кочешков, К. А. Метод синтеза смешанных двугалоидных оловоорганических соединений жирного ряда, 211.
- и Надь, М. М. Орто- и пара-толилстанонные кислоты, 1158.
- см. Фрейдлин, Р. Х.
- Кошкин, Н. В. Получение N,N-двухзамещенных барбитуровых и тиобарбитуровых кислот, 1460.
- Краузе, К. Э., Памфилов, А. В. и Рослякова, Е. Н. О дисперсности сажи, 438.
- и Рослякова, Е. Н. К микрографии глета и сурика, 100.
- Краузе, М. В., Немцев, М. С. и Сокина, Е. А. Изучение пирогенетических реакций уплотнения углеводородов. Сообщение II, 343; Сообщение III, 356; Сообщение IV, 382.
- Крашенинникова, В. М., см. Анисимов, С. Б.
- Крестинский, В. Н. и Келбовская, М. К. Исследование в ацетиленовом ряду. Сообщение VI, 871.
- Кретов, А. Е. и Комиссаров, Я. Ф. Тиокетоны жирного ряда, 388.
- Кудра, О. К. Исследование катодных процессов при электролизе растворов солей меди, 121.
- Кудрявцев, И. А., см. Забоев, С. А.
- см. Лебедев, С. В.
- Кузин, А. О каталитическом влиянии моноз на конденсацию альдегидов, 1527.
- О синтезе сахаров из формальдегида, 1373.



- Кузнецов, Р. Г., см. Иоффе, И. С.  
 Кулев, Л. П. О природе комплексов фенолов с аминами, 1566.  
 — см. Тронов, Б. В.  
 Куликов, Ф. С., см. Колосовский, Н. А.  
 Куликова, Л. Е., см. Андреев, Н. Н.  
 Кульберг, Л. Применение органических ред-окси систем в качественном анализе. Сообщение I, 1085.  
 — Применение органических ред-окси систем в количественном анализе. Сообщение II, 1240.  
 — Об открытии бензидаина и толидина при совместном присутствии, 1754.  
 Курсанов, Д. Н. и Кичкина, А. С. Исследования в области производных (1,2)-дифенилэтана, 1342.  
 — и Солодков, П. А. О действии ароматических нитросоединений на магнийгалоидарилы, 1487.  
 Кустря, Б. Д., см. Василевский, В. В.  
 Лагереv, С. П. Синтез  $\beta$ -фенил-бутанола, 515.  
 — О каталитическом гидрировании корично-этилового эфира под давлением, 517.  
 Лебедев, С. В. и Боргман, Ю. А. Исследование в области полимеризации. Сообщение XVI, 1595.  
 — Гуляева, А. М. и Васильев, А. А. Гидрогенизация винил-ацетилена, 1421.  
 — и Кудрявцев, Н. А. О действии некоторых силикатов на углеводороды, содержащие в молекуле третично-бутиловый радикал, 1859.  
 — и Орлов, С. М. Исследования в области полимеризации. Сообщение XV, 1589.  
 — и Сергиенко, С. Р. О димеризации 1,3-бутадиена, 1839.  
 Левин, А., см. Есин, О.  
 Левитас, М. О., см. Колосовский, Н. А.  
 Левкоев, И. И., см. Богданов, С. В.  
 Левченко, В. В., см. Родионов, В. М.  
 Лезнова, Н. С., см. Дроздов, Н. С.  
 Лельчук, С. Ш., см. Долгов, Б. Н.  
 Ливанская, В. А., см. Дьячковский, С. И.  
 Лившиц, С. Е., см. Молдавский, Б. Л.  
 Лившиц, С. С., см. Ушаков, М. И.  
 Липатов, С. М. и Морозов, А. А. К учению о лиофильных коллоидах, 1119.  
 Липатов, С. М., см. Путилова, И. Н.  
 Литовский, С., см. Иоффе, И. С.  
 Лихошерстов, М. В. и Алдошин, Т. Д. Галогенизирование и розанирование органических соединений с помощью дихлорпентаметил-тетрамина, 931.  
 — и Петров, А. А. Хлоралкоксилирование олефинов действием хлора на олефины в присутствии спиртовой щелочи, 1348.  
 Лосик, И. Б., см. Магидсон, О. Ю.  
 Лукашевич, В. О. Исследование редукции ароматических нитросоединений. Сообщение I, 103.  
 Магидсон, О. Ю. и Горбовицкий, И. Е. Производные 1-метилангидрокотарнина и их анестетическое действие, 1279.  
 — и Зильберг, И. Г. О механизме окисления орто-толуолсульфида в сахари, 920.  
 — и Лосик, И. П. Соединение пиридина с трехвалентным иодом, 788.  
 — Мадаева, О. С. и Рубцов, М. В. Хинолиновые производные как источник противомаларийных препаратов. Сообщение IV, 1506.  
 Мадаева, О. С., см. Магидсон, О. Ю.  
 Мазель, В. Р. Внутреннее трение в системе хлор—сера, 1066.  
 Макаров, С. П. Механизм конденсации ароматических оксальдегидов с нитрометаном в присутствии органических оснований, 39.  
 Малиновский, В. С. Действие иодистых алкилов на мышьякорганические соединения гетероциклического ряда. Сообщение I, 510.  
 — см. Разуваев, Г. А.  
 Малиновский, М. С. Заметка об окрашивании фенолов с азотистой кислотой, 1297.  
 — О распадении ароматических арсинов при реакции Фриделя и Крафта, 1355.  
 Манулкин, З. М., см. Наумов, С. Н.  
 Маркевич, А. М., см. Дурдин, Я. В.  
 Маршак, Ф., см. Степанов, Д.  
 Матанцев, см. Есин, О.  
 Меерзон, Е. А., см. Ривкин, С. М.  
 Мельников, Н. Н. О действии магнийбромфенила на дихлориодарилы, 28.  
 — и Грачева, Г. П. Новый метод синтеза дигалоидталлийорганических соединений, 1786.  
 — Исследования в области анализа органических соединений, 839.  
 — см. Наметкин, С. С.  
 Мерцлин, Р. В. К вопросу о положении области расследования двойных систем в координатах b—c, 155.  
 — О физико-химической природе двойных жидких систем с нижней критической температурой 161.  
 — Физико-химические свойства некоторых водных расслаивающихся систем, образованных аминами, 886.  
 — О внутреннем трении двойных систем в критических зонах, 899.  
 — К вопросу о форме кривых критических температур двойных смесей, 1073.

- Мерцлин, Р. В. и Усть-Качкинцев, В. Ф. К вопросу о расслаиваемости двойных жидких систем, 771.
- Гомогенизация аминами водноаминовых систем с верхней критической температурой расслаивания, 904.
- Мещеряков, А. П., см. Петров, А. Д.
- Мигаль, П. К. Теплоты адсорбции паров из тока воздуха на активном угле при 24°, 197.
- Механизм обменной адсорбции газов и паров, 614.
- Михалев, П. Ф., см. Шемякин, Ф. М.
- Молдавский, Б. Л., Кобыльская, М. В. и Лившиц, С. Е. Изомеризация углеводородов. Сообщение II, 1791.
- Молдавский, Б. Л. и Лившиц, С. Е. Изомеризация углеводородов. Сообщение I, 422.
- Моор, В. Г., Стригалева, Н. В. и Шилева, Л. В. Кинетика и механизм термических превращений непредельных углеводородов, 818.
- Морозов, А. А. К учению о лиофильных коллоидах. Сообщение II, 1359.
- см. Липатов, С. И.
- Морозов, И. Р. О парохоре как функции плотности и молекулярного объема вещества в его различном химическом состоянии, 1020.
- Мохнач, В. О., см. Фаворский, А. Е.
- Нагорская, Н. Д. и Новоселова, А. В. Равновесие в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ , 182.
- см. Новоселова, А. Д.
- Надь, М. М., см. Кочешков, К. А.
- Назарова, З. см. Цукерваник, И.
- Наметкин, С. С. и Мельников, Н. Н. Исследования в области органических соединений таллия. Сообщение I, 371; Сообщение II, 373.
- Мельников, Н. Н. и Грачева, Г. П. Исследования в области органических соединений таллия. Сообщение III, 1455.
- и Шаврыгин, А. И. Исследования в области гомологов камфорной группы. Сообщение IX, 239.
- Наумов, С. Н. и Манулкин, З. М. Исследования в области металлоорганических соединений олова, 281.
- Наумова, А., см. Усанович, М.
- Неймарк, О. М., см. Горин, Ю. А.
- Немцов, М. С., см. Краузе, М. В.
- Несмеянов, А. Н. и Фрейдлина, Р. X. Реакция фениларсина с органическими соединениями ртути, свинца и олова, 53.
- Несмеянов, А. Н. и Шацкая, Р. X. Производные алильных эфиров фенолов меркурированные в ядро, 1268.
- см. Фрейдлина, Р. X.
- Нестерова, В. И., Петин, И. М. и Топчиева, К. В. Исследование равновесия и поверхностных явлений в системе: вода—муравьиная кислота—фенол, 848.
- Неумолотова, А., см. Шемякин, Ф. М.
- Никитина, Е. А. О составе и свойствах фосфорновольфромата калия, 1133.
- Никитин, Е. К., см. Челинцев, В. В.
- Николаев, Л. Н. Некролог — Николай Александрович Колосовский, 1029.
- Новоселова, А. В. и Нагорская, Н. Д. Равновесие в системе:  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , 1002.
- см. Нагорская, Н. Д.
- Оганджанова, Н., см. Клячко—Гурвич, Л. Л.
- Опарина, М. П. Пиридил-2-уксусная и пиридил-2,6-диуксусная кислоты, 1699.
- Орешко, А. Ф. Электрокапиллярный метод качественного анализа катионов I подгруппы IV группы, 1091.
- Орлова, А. П., см. Клебанский, А. Л.
- Орлов, С. М., см. Лебедев, С. В.
- Памфилов, А. В., Худяков, А. С. и Штандель, Е. Г. К химии титана, 605.
- и Федорова, О. С. Черное и белое электролитическое серебро, 1551.
- и Тейс, Р. В. Спектры поглощения растворов иода, 1833.
- см. Краузе, К. Э.
- Певцов, Г. А. Исследование эфирного масла из *Crithmum maritimum*, 1185.
- Петин, Н. Н., см. Нестерова, В. И.
- Петров, А. А., см. Лихошерстов, М. В.
- Петров, А. Д., Мещериков, А. П. и Андреев, Д. Н. О каталитической изомеризации под давлением н-гептана, н-октана и  $\alpha$ -гексена, 972.
- Пигулевский, В. В. и Яржемская, Е. Я. Каталитическое окисление бензола в газовой фазе, 1620.
- Пигулевский, Г. В. Влияние климатических условий на содержание смол у хвойных, 1634.
- и Чистова, З. Г. Исследование масла *Nepeta botryoides*, 1798.
- Pines, H., см. Ипатьев, В. Н.
- Пищемук, П. С. О смоляной кислоте из живицы из *Pinus silvestris*. Сообщение I, 738.
- О продукте нитрования смоляной кислоты из *Pines silvestris*. Сообщение II, 752.
- Плаченов, Т. Г., см. Алексеевский, Е. В.
- Плетенев, С. А. и Розов, В. Н. Приложение законов кинетики к не-



- которым вторичным процессам при электролизе, 413.
- Плец, В. М. Зависимость взрывчатых свойств от химического строения, 173.
- Платонов, М. С. и Анисимов, С. Б. Действие галоидалкилов на тиоальдегиды и сложные эфиры, 622.
- см. Анисимов, С. Б.
- Плотников, В. А. и Горенбейн, Е. Я. Соединение бромистого алюминия с бромидами лития, меди и серебра, 1108.
- и Горенбейн, Е. Я. Электрохимическое исследование бромидов лития, рубидия и серебра в бромэтиловом растворе бромистого алюминия, 1434.
- и Зосимович, Д. П. Образование сплавов в гальванических элементах, 327.
- Кацнельсон, И. Л. и Фридман, С. Г. Электрохимическое окисление толуола в эфирно-водном растворе фосфорной кислоты, 378.
- Фиалков, Я. А. и Чалый, В. П. Электропроводность раствора  $LiJ$ ,  $NaJ$  и  $RbJ$  в жидком иоде 392.
- и Якубсон, С. И. Электрохимическое исследование системы  $AlBr_3-KBr$  в бромистом этиле, 224.
- и Якубсон, С. И. Электрохимическое исследование бромных растворов ацетамида, 1337.
- Подчайнова, В. Н., см. Карпачев, С. В.
- Полторацкая, О., см. Карпачев, С. В.
- Попов, А. А., см. Киреев, В. А.
- Попов, П. Е. Исследование продуктов, полученных при приготовлении кетонов по Фриделю и Крафтсу из хлорангидридов кислот и феноловых эфиров, 986.
- Порфилов, П. П. Измерение емкости поляризованного ртутного электрода, 1077.
- Пузевская, С. М. К вопросу о новом систематическом ходе качественного анализа анионов, 498.
- Пузенкин, Е. С., см. Даин, Б. Я.
- Путилова, И. Н. Учение о лиофильных коллоидах. Сообщение IV, 227.
- Явление сорбции и химические процессы. Сообщение VII, 934.
- и Липатов, С. М. К учению о лиофильных коллоидах. Сообщение V, 232.
- Путохин, Н. И. О действии  $Na$ -метилата на изатин- $N$ -укусно-этиловый эфир, 1176.
- Пьянков, В. А. О поглощении сероводорода и сернистого газа в токе воздуха, 1112.
- Об окислении галогенидов щелочных металлов молекулярным кислородом в присутствии ртути и активированного угля, 1543.
- Радищев, В. П. Об обменном разложении в отсутствии растворителя. Сообщение XXVIII, 455.
- Разуваев, Г. А. и Котон, М. М. Реакции перехода радикала фенила в металлоорганических соединениях, 361.
- и Малиновский, В. С. Гидроксипроизводные 10-алкил(арил)-9:10-дигидрофенарсезина, 570.
- — и Аркина, С. Е. Гидроксипроизводные 10-алкил(арил)-9:10-дигидрофенарсезина, 575.
- — и Година, Д. А. Дигидроксис третичных арсинов, арсониевые основания и их соли, 721.
- Раковский, А. В., Тарасенков, Д. Н. и Командин, А. В. Влияние посторонней твердой фазы на температуру замерзания воды и слабых водных растворов. Сообщение I, 1273; сообщение II, 1441.
- Рачинский, Ф. Ю., см. Алексеевский, Е. В.
- Рашкован, Б. А. Определение малых концентраций мышьяковистого водорода в воздухе, 675.
- см. Гуревич, В. Г.
- Ривкин, С. М. Синтез метилнафтилкетона, 277.
- и Меерзон, Е. А. Изомеризация линалоола в гераниол, 274.
- Ризов, С. М., см. Данилов, С. Н.
- Родионов, М. В., Белов, В. Н. и Левченко, В. В. Исследования в области электросинтеза ароматических карбоновых кислот, 1816.
- Розов, В. Н., см. Плетенев, С. А.
- Романчук, М. А., см. Киреев, В. А.
- Рослякова, Е. Н., см. Краузе, К. Э.
- Рубцов, М. В., см. Магидсон, О. Ю.
- Рыскальчук, А. Т., см. Толстомятов, В. М.
- Сабина, Л. Е. и Терпугов, Л. И. Поверхностное натяжение системы серная кислота—вода, 783.
- Сазонова, Т. Д., см. Кирсанов, А. В.
- Свердлова, Б. Н., см. Толстомятов, В. М.
- Сверчкова, М. Ди-1-оксициклогексил ацетилен, 1723 (в работе Ю. С. Залькинда. О присоединении водорода к ацетиленовым гликолям, 1722).
- Семенченко, В. К. и Иванова, Т. Н. Взаимная растворимость и поверхностное натяжение. Сообщение II, 807.
- Семенцов, А. П. С. Н. Реформатский. Некролог, 583.
- Сергиенко, С. Р., см. Лебедев, С. В.
- Скани-Григорьева, М. С. Штерин, Э. Б. Исследования области концентрированных растворов. Сообщение I, 799.
- Слободин, Я. М. Изомеризация алли-

- новых углеводов силикатами. Сообщение II, 48.
- Слободин, Я. М. По вопросу о димеризации дивинила, 1415.
- Количественное определение диаллила и дипропенила в их смесях методом гидрогенизации. 1830.
- Смирнов, В. С., см. Вильямс, В. В.
- Смоляницкая, И. З., см. Иоффе, И. С.
- Соборовский, Л. З., см. Брукер, А. Б.
- Солодков, П. А., см. Курсанов, Д. Н.
- Соколов, С. И. и Дулицкая, Р. А. О взаимодействии желатинаты с солями железа, алюминия и хрома, 862.
- Соскина, Е. А., см. Краузе, М. В.
- Спрысков, А. А., см. Федоров, Б. П.
- Степанов, Д. и Маршак, Ф. Окисление кислородом растворов сернокислой закиси олова, 259.
- и Белякова, Е. Электролитическое покрытие сплавом железо—никкель, 30.
- Стецуро, З., см. Залькинд, Ю. С.
- Стригалева, Н. В., см. Моор, В. Г.
- Стромберг, А., см. Карпачев, С.
- Сурмин, П. П. Условие конденсации ацетонных молекул между собою, 1639.
- Конденсация ацетона и окиси мезитила с фурфуролом, 1642.
- Гаран, Е. Н. Об устойчивости титрованного раствора роданистого калия, 602.
- Гарасенков, Д. Н. и Богословская, А. В. К вопросу о диссоциации  $NiS$ , 836.
- Упругость пара бинарных смесей  $PbCl_2 + AgCl$ , 1687.
- Григорович, А. Н. и Богословская, А. В. О методах определения упругости пара металлических соединений, 924.
- и Кожемяков, П. А. Упругость пара  $ZnCl_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $Cu_2Cl_2$  и  $AgCl$ , 830.
- см. Раковский, А. В.
- Гартаковская, В., см. Усанович, М.
- Гейс, Р. В., см. Памфилов, А. В.
- Гененбаум, А., см. Усанович, М.
- Герпугов, Л. И., см. Сабинина, Л. Е.
- Иличенко, М. Н., см. Челинцев, В. В.
- Ихомолов, П. А., см. Фаворский, А. Е.
- Иокарева, К., см. Цукерваник, И.
- Иолстопятков, В. М. и Свердлов, Б. Н. О смешанных алкоголятах магния и их молекулярных соединениях. Сообщение II, 73.
- и Рыскальчук, А. Т. О смешанных алкоголятах магния и их молекулярных соединениях. Сообщение III, 83.
- Иопчиев, А. В., см. Шорыгин, П. П.
- Иопчиева, К. В., см. Нестерова, В. И.
- Тронеv, Б. В. и Кулев, Л. П. Комплексы нитросоединений бензольного ряда с кислотами, 401.
- — Определение активности непредельных органических соединений по электродвижущей силе реакции с натрием, 1007.
- — Активность водорода в комплексах спиртов с непредельными органическими соединениями, 1233.
- Тронеv, В. Г., см. Ипатьев, В. В.
- Усанович, М. Об S-образных кривых внутреннего трения, 996.
- О диаграммах физико-химического анализа иррациональных систем, 1757.
- Козьмина, Г. и Тартаковская, В. Электропроводность системы: серная кислота—нитробензол, 701.
- и Наумова, А. Электропроводность системы: серная кислота—уксусная кислота, 712.
- и Тененбаум, А. Вязкость системы: уксусная кислота—нитробензол, 709.
- Усачев, П. В., см. Ипатьев, В. Н.
- Усть-Качкинцев, В. Ф. К критике некоторых экспериментальных работ по физико-химическому анализу двойных систем, 892.
- см. Мерцлин, Р. В.
- Уфимцев, В. Н. Правила замещения при сульфировании нафталина и его производных, 653.
- Ушаков, М. И., Лившиц, С. С. и Жданова, Н. В. Восстановление пиридина в пиперидин над никкелевым катализатором, 993.
- и Чистов, В. О., О самообразных свойствах галоидов; взаимодействие брома с азотнокислым серебром, 1387.
- и Шлосберг, М. А. О самообразных свойствах галоидов; взаимодействие соединений одновалентных положительных галоидов с непредельными углеводородами, 1391.
- Фаворская, М. А. Исследование масла *Artemisia Kryloviana*, 1804.
- Фаворский, А. Е. К изомерным превращениям кетонов в кетоны при нагревании с хлористым цинком, 1728.
- и Мохнач, В. О. О геометрической изомерии галогено-замещенных этеновых кислот, 1668.
- и Тихомолов, П. А. К вопросу о взаимном влиянии радикалов на их миграцию, 1679.
- Федоров, Б. П. и Спрысков, А. А. Реакции цветные, применение к определению нитронафталинов, 450.
- Федорова, О. С., см. Памфилов, А. В.
- Феофилакт, В. В. и Иванов, А. А. Синтез циклогексан-(1, 1, 4, 4)-тетракарбоновой кислоты и циклогексан-(1,4) дикарбоновых кислот, 1558.



- Фиалков, Я. А. и Човник, Н. Действие галогенидов калия на меркурохлорид, 631.  
— см. Плотников, В. А.
- Фокина, Е. А., см. Шемякин, Ф. М.
- Фомин, В. А. Применение ксантогеновой реакции к дегидратации двутретичных  $\alpha$ -гликолей, 1192.
- Фрейдлина, Р. Х., Кочешков, А. А. и Несмеянов, А. Н. Арилирование ртутно-органических гидрооксидов с помощью органических соединений, олова, сурьмы и брома, 1171.  
— см. Несмеянов, А. Н.
- Фреймаг, К., см. Ипатьев, В. Н.
- Фридман, С. Г., см. Плотников, В. А.
- Фролов, М. В., см. Васильев, С. С.
- Хахам, И. Б., см. Щукарев, С. А.
- Худяков, А. С., см. Памфилов, А. В.
- Церешко, В. М., см. Залькинд, Ю. С.
- Цукерваник, И. О конденсации спиртов с ароматическими углеводородами в присутствии безводного хлористого алюминия. Сообщение I, 117.  
— и Назарова, З. Новый метод алкилирования фенолов, 767.  
— и Токарева, К. О конденсации спиртов с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия. Сообщение II, 764.
- Цюрих, Л. Г. и Гинзбург, А. А. Роль промежуточных соединений в процессе полимеризации ацетилена с помощью катализаторов. Сообщение I, 1468.
- Чалый, В. П., см. Плотников, В. А.
- Чевычалова, К. К., см. Клебанский А. Л.
- Челинцев, В. В. и Никитин, Е. К. Конденсации фурановых соединений. Сообщение IV, 256.  
— и Тиличенко, М. Н. Конденсации фурановых соединений. Сообщение V, 265.
- Челинцев, Г. В. О конденсациях карбонильных соединений с веществами, способными образовывать металло-органические соединения или таутомерные соединения под влиянием щелочных металлов и их водоразлагаемых производных.
- Чербов, С. И. Исследования теплоты испарения в системе сероуглерод — метиловый спирт, 1645.
- Чернорова, А. А., см. Ванин, И. И.
- Чернов, О. М., см. Дроздов, Н. С.
- Чистов, В. О., см. Ушаков, М. И.
- Чистова, З. Г. Исследование масла *Artemisia sacrorum*, 1801.  
— см. Пигулевский, Г. В.
- Човник, Н., см. Фиалков, Я. А.
- Шаврыгин, А. И., см. Наметкин С. С.
- Шацкая, Р. Х., см. Несмеянов, А. П.
- Шемякин, Ф. М. К вопросу об эмиссионно-волновой теории периодических реакций. Сообщение VIII, 943.  
— и Вашедченко, Т. В. О цветных реакциях редких земель с пирогаллолом и галловой кислотой. Сообщение II, 667.  
— и Неумолотова, А. Колориметрическое определение титана галловой кислотой и сравнение с методом перекисы водорода, 491.  
— Фокина, Е. А. и Михалев, П. Ф. Исследование периодических реакций физико-химического анализа. Сообщение VI, 1145.  
— см. Витт, А. А.
- Шерлин, С. М. и Берлин, А. Я. Мышьяковые производные карбазола, 938.  
— и Величкин, В. С. Действие триметилхлорброма на  $\alpha$ -аминопирдин, 1586.
- Шилева, Л. В., см. Моор, В. Г.
- Шлосберг, М. А., см. Ушаков, М. И.
- Шорыгин, П. П. и Белов, В. Н. О попытке замыкания гетероцикла в N-( $\beta$ -окси-этил)-анилине и о бензойных производных его, 1707.  
— и Топчиев, А. В. Нитрование углеводородов двуокисью азота в газовой фазе с применением (и без применения) ультрафиолетовых лучей, 549.  
— и Шорыгина, Н. В. Изучение способности полимеризации замещенных стиролов в зависимости от их строения, 555.
- Шорыгина, Н. В., см. Шорыгин, П. П.
- Штандель, Е. Г. К химии титана. Сообщение II, 1629.  
— см. Памфилов, А. В.
- Штернин, Э. Б., см. Сканави-Григорья, М. С.
- Шуйкина, З. И., см. Демьянов, Н. Я.
- Щукарев, С. А. и Хахам, И. Б. О распространении сероводорода между бензолом и водой, 1056.
- Юрашевский, Н. К. О гидrogenизации непредельных соединений, 1098.  
— см. Гинзберг, А. С.
- Яичников, И. С. Действие нормальной серной кислоты и нормального едкого натра на гликоколь, 967.  
— Взаимодействие гликоколя и глицилглицина с никотином, 970.
- Якобсон, С. И., см. Плотников, В. А.
- Якубчик, А. И. Академик С. В. Лебедев, I.
- Яржемская, Е. Я., см. Пигулевский В. В.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абиэтиновая кислота, см. кислота, абиэтиновая.
- Азотнокислое серебро, см. серебро, азотнокислое.
- Агар-агар, фракционирование и изучение фракций, 1119, С. М. Липатов и А. А. Морозов; — взаимодействие фракций, 1358, А. А. Морозов.
- Агрегатные состояния, см. состояния, агрегатные.
- Адсорбция, обменная паров и газов, механизм, 614, паров из тока воздуха на активном угле, 197, П. К. Мигаль.
- Азелаиновая кислота, см. кислота, азелаиновая.
- Азоксисоединения, образование при редукции нитросоединений, 109, определение, 114, В. О. Лукашевич.
- Азосоединения, образование при редукции нитросоединений, 108, определение, 114, В. О. Лукашевич.
- Азот, двуокись, нитрование углеводородов, 549, П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев; получение в чистом виде, 1718, 1721, А. В. Топчиев.
- Азотистая кислота, см. кислота, азотистая.
- Азотная кислота, см. кислота, азотная.
- Азотнокислый бериллий, см. бериллий, азотнокислый.
- Азотнокислый кобальт, см. кобальт, азотнокислый.
- Академик С. В. Лебедев, некролог, 1, А. И. Якубчик.
- Акридин, мезодериваты, 1576, 1736, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- Акридон, получение и свойства, 690, 692, Н. С. Дроздов и И. С. Лезнова.
- Акриловая кислота, см. кислота, акриловая.
- Активированный уголь, см. уголь, активированный.
- Активность, адсорбционная угля, влияние трегера, 294, влияние физических и химических факторов, 294, А. В. Аلكсеевский и Т. Г. Плачевнов; — поверхностная и дипольный момент, 807, В. К. Семченко и Т. Н. Иванова; — неопределенных органических соединений, определение ее по электродвижущей силе реакции с натрием, 1007, — водорода в комплексах спиртов с неопределенными органическими соединениями, 1233, Б. В. Тронов и Л. П. Кулев.
- Активный уголь, см. уголь, активный.
- Алкалоиды, амидирование с помощью натрий и калий-амида, 1289, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- 10-алкил-(арил)-9 : 10-дигидрофенарсазин, гидроксипроизводные, 560, Г. А. Разуваев и В. С. Малиновский; — 575, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и С. Е. Аркина.
- Алкилирование, фенолов, 767, И. Цукерваник и З. Назарова.
- Алкилы, иодистые, д. на мышьякорганические соединения гетероциклического ряда, 510, В. С. Малиновский.
- Алкоголяты, магия смешанные, молекулярные соединения, 73, В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова; 83, В. М. Толстомятов и А. П. Рыскальчук.
- Алленовые углеводороды, см. углеводороды, алленовые.
- Аллилборниловый спирт, третичный, синтез, 244, гидрирование, 245, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- Аллилирование орто-хлормеркурфенола, 1270, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Шацкая.
- Альдегиды, молекулярные соединения с магнием-иод-алкоголятами, 73, В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова; — конденсация под влиянием моноз, 1527, А. Кузин.
- Алюминат, натрия, см. натрий, алюминат.
- Алюминий, соли, взаимодействие с желатиной, 862, С. И. Соколов и Р. А. Дулицкая; — сплавы определение в них кремния, 1130, сплавы с кремнием, модифицированием, 1299, Ю. А. Клячко; — бромистый, система с бромистым калием в бромистом этиле, 224, В. В. Плотников и С. И. Якубсон; — соединения с бромидом лития, меди и серебра, 1108, В. А. Плотников и Е. Я. Горенбейн; — хлористый, конденсация спиртов с ароматическими углеводородами, 117, с амиленгидратом, 118, с триметилкарбинолом, 119, И. Цукерваник; — хлористый, конденсация спиртов



- с ароматическими углеводородами, 764, реакция с изопропиловым спиртом, 765, И. Цукерваник и К. Токарева; изомеризация н. гексана и н. октана под его влиянием, 1791, Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская и С. Е. Лившиц.
- Амид калия**, см. калий-амид; — натрия, см. натрий-амид.
- Амидины**, получение замещенных производных, 1494, А. В. Кирсанов и Я. Н. Иващенко.
- Амидирование**, с помощью натрий и калий-амида в ряду алкалоидов, 1289, анабазина, 1292, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон; — натрий-амидом, 1494, бензальанилина, 1501, бензаль-паратолуидина, 1502, пиперональанилина, 1503, А. В. Кирсанов и Я. Н. Иващенко.
- Амиленгидрат**, взаимодействие с хлористым алюминием, 118, конденсация с бензолом, 119, с толуолом, 119, И. Цукерваник; — конденсация с фенолом, 768, И. Цукерваник и З. Назарова.
- Амилены**, кинетика полимеризация, 382, 385, В. М. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина.
- Амиловый спирт**, см. спирт, амиловый.
- 9-аминоакридин**, дериваты, 1736, получение, 1737, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- $\alpha$ -аминоанабазин**, получение, 1293, хлороплатинат, 1293, пикрат, 1293, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- $\alpha'$ -аминоанабазин**, получение, 1293, ацетилирование, 1296, бензоилирование, 1293, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- Аминоанабазины  $\alpha$  и  $\alpha'$** , изучение, 1289, амидирование, 1292, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- Амино-1,2-дифенилэтан**, орто, получение, 1345, бензоильное производное, 1345, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.
- $\alpha$ -амино- $\beta'$ -иодозопиридин**, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.
- $\alpha$ -амино- $\beta'$ -иод-дихлорид-пиридин**, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.
- Аминометил-ангидрокотарнин**, получение, 1282, свойства, 1282, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- 1- $\omega$ -аминометил-2-метил-6,7-метилендиокси-8-метоксиизохинолин-тетрагидрид-1,2,3,4**, см. аминметилангидрокотарнин.
- 1-амино-2-нафтол-4,6-дисульфокислота**, получение 22, окисление азотной кислотой, 22, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- 2-амино-1-нафтол-4,7-дисульфокислота**; получение, 26, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- 2-амино-1-нафтил-6-дисульфокислота**; получение, 22, диазотирование, 22, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- $\alpha$ -аминопиридин**, д. на триметиленхлорбромид, 1586, С. М. Шерлин и В. С. Величкин.
- Амино-1-фенил-2-хлорэтан**, орто, бензоильное производное, получение, 1344, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.
- Аминосоединения**, образование при редукции нитросоединений, 106, В. О. Лукашевич.
- Амины**, расслаивающиеся водные системы, 886, Р. В. Мерцлин; — гомогенизация водно-аминовых систем с верхней критической температурой расслаивания, 904, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — циклические, механизм изомеризации 1562, В. П. Гольмов; — комплексы с фенолами, 1566, Л. П. Кулев.
- Аммиак**, жидкий, электролиз хлорида натрия, 334, Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев.
- Аммиакаты**, комплексные, образования и устойчивость, 169, Бинайендра Нат-Сен.
- Аммоний**, хлористый и полухлористая медь, взаимодействие с ацетиленом, 1468, Л. Г. Цюрих и А. А. Гинзбург.
- Анализ**, качественный анионов, 498, С. М. Пузевская; — качественный, электрокапиллярный метод, 728, С. И. Дьячковский; — качественный, применение органических ред-окси систем, 1085, Л. Кульберг; — качественный, электрокапиллярный метод, 1091, А. Ф. Орленко; — количественный, применение ред-окси систем, 1240, Л. Кульберг; — органических соединений, 838, 841, Н. Н. Мельников; — спектральный сложных смесей, 1093, Б. Я. Даин, И. В. Грановский и Е. С. Пузенкин; — физико-химический, применение к колориметрическому определению церия, 667, Ф. М. Шемякин и Т. В. Вашедченко; — физико-химический двойных систем, критика некоторых работ, 892, В. Ф. Усть-Качкинцев; — физико-химический иррациональных систем, 1757, М. Усанович.
- Ангидрид пропилкамфорной кислоты**, получение, свойства, 251, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- Анизол**, конденсация с изопропиловым спиртом, 669, И. Цукерваник и З. Назарова.
- Анилин**, вода и пиперидин, 909, — вода и пиридин, 911, — вода и бен-

- зиламином, 913, — вода и фенилгидразин, 915, гомогенизация систем, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев.
- Анилин, пиридил-2-уксусной кислоты, получение, 1701, М. П. Опарина.
- Анионы, качественный анализ, 498, С. М. Пузевская.
- Антраниловокислый ванадий, см. ванадий, антраниловокислый.
- Анестетическое действие, см. действие, анестетическое.
- $\beta$ -арил-гидроксисиламины, образование при редукции нитросоединений, 103, определение, 110, д. водных растворов едкого натра, 115, В. О. Лукашевич.
- Арирование, ртутно-органических гидроксидов, 1171, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- Арилэтилены, см. стиролы.
- $\beta$ -арилэтиловые спирты, получение, 559, П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина.
- Ароматические арсины, см. арсины, ароматические; — карбоновые кислоты, см. кислоты, ароматические; карбоновые; — нитросоединения, см. нитросоединения, ароматические; — оксиальдегиды, см. оксиальдегиды, ароматические; — углеводороды, см. углеводороды, ароматические.
- Арсенобензол, получение при взаимодействии фениларсина с фенилмеркурхлоридом, 56, окисление в фениларсиноксид, 56, получение при взаимодействии фениларсина с дифенилртутью, 56, получение при взаимодействии фениларсина с дифенилдиодсвинцом, 57, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- Арсины, третичные, их дигидроксиды, получение и свойства, 721, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година; — ароматические, распад при реакции Фриделя и Крафтса, 1355, М. С. Малиновский.
- Арсониевые основания, см. основания, арсониевые.
- Атомные равновесия, см. равновесия, атомные.
- Artemisia kryloviana*, исследование масла, 1804, М. А. Фаворская; — сасогит, исследование масла, 1801, З. Г. Чистова.
- Ацетамид, бромные растворы, электрохимическое исследование, 1337, В. А. Плотников и С. И. Якубсон.
- $\alpha$ -ацетамин- $\beta$ -иоддихлоридпиридин, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.
- $\alpha$ -ацетамин- $\beta$ -иодозопиридин, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.
- $\omega$ -ацетамин-метилангидридрокотарнин, получение, 1282, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- 2-ацетил-4-бензоил-1-нафтол, синтез, 991, П. Е. Попов.
- 4-ацетил-1-метокси-нафтол, синтез, 989, П. Е. Попов.
- Ацетил, хлористый, д. на дифенилхлорарсин, 1357, на фенилдихлорарсин, 1357, на дифенилцианарсин, 1357, М. С. Малиновский.
- Ацетилен, окисление перманганатом, 874, В. Н. Крестинский и М. К. Келбовская; — гидрогенизация, 1430, С. В. Лебедев, А. М. Гуляева и А. А. Васильев; — полимеризация с помощью катализаторов, 1468, Л. Г. Цурих и А. А. Гинзбург; — взаимодействие с полухлористой медью и хлористым аммонием, 1468, исследование комплекса, 1469, 1472, Л. Г. Цурих и А. А. Гинзбург.
- Ацетиленовые производные, см. производные, ацетиленовые; — углеводороды, см. углеводороды, ацетиленовые.
- Ацетиленовый ряд, см. ряд, ацетиленовый.
- Ацетиленовые производные  $\alpha$ -аминоаза, 1296, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- Ацетон, конденсация с фурфуролом, 256, В. В. Челинцев и Е. К. Никитин; — конденсация с формальдегидом, применение фурфуриленовой пробы, 265, В. В. Челинцев и М. Н. Тиличенко; — конденсация, 1639, конденсация с фурфуролом, 1642, П. П. Сурмин.
- Ацетофенон, получение при д. хлористого ацетила на ароматические арсины, 1357, М. С. Малиновский.
- Барбитуровые кислоты, N,N-двузамещенные, получение, 1460, Н. В. Кошкин.
- Барий, углекислый, получение из тяжелого шпата, 580, В. Н. Ипатьев и К. Фрейтаг.
- Белковые вещества, см. вещества, белковые.
- Бензид и его нитропроизводные, получение, 1659, физико-химические свойства, 1662, В. В. Василевский, Ф. И. Блоштейн и Б. Д. Кустря.
- Бензальанилин, амидирование натрий-амидом, 1501, А. В. Кирсанов и Я. Н. Иващенко.
- Бензальтолуидин, пара, амидирование натрий-амидом, 1502, А. В. Кирсанов и Я. Н. Иващенко.
- Бензидин, открытие в присутствии толдина, 1754, Л. Кульберг.



- Бензиламин, вода и анилин 913, — вода и фенилгидразин, 908, гомогенизация систем, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев.
- Бензил, молекулярное соединение с магний-иод-первичным бутилатом, 81, В. М. Толстомятов и Б. И. Свердлова; — д. на магний-иод-пропилат, 92, 93, В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук.
- ω-бензиламинометил-ангидро-котарнин, получение и свойства, 1283, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- 1-ω-бензиламинометил-2-метил-6,7 - метилендиокси - 8 - метоксиизохинолин - тетрагидрид-1, 2, 3, 4, см. ω-бензиламинометил-ангидро-котарнин.
- Бензилталлийдидбромид, синтез, 1457, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Бензоат-N-(β-оксиэтил)-анилина, орто, получение, 1715, метилирование, 1716, П. П. Шорыгин и В. Н. Белов.
- 4-бензоил-1-этоксинафтол, синтез, 991, П. Е. Попов.
- Бензойнокислый ванадий, см. ванадий, бензойнокислый.
- Бензойный альдегид, молекулярные соединения с магний-иод-этилатом, 76, В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова; — молекулярные соединения с магний-иод-третичным бутилатом, 78, В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова.
- Бензойльное производное, о - амино - 1,2 - дифенилэтана, 1345, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина; — α'-аминоанабазина, 1296, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон; — о-амино-1-фенил-2-хлорэтана, получение, 1344, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.
- Бензол, конденсация с третичными алифатическими спиртами, 117, конденсация с ампленгидратом, 119, с триметилкарбинолом, 119, с изопропиловым спиртом, 120, нитрование, 553, П. П. Шорыгин и А. В. Толчиев; — конденсация с изопропиловым спиртом, 765, с вторичным бутиловым спиртом, 765, И. Цукерваник и К. Токарева; — и вода, распределение сероводорода между ними, 1056, С. А. Щукарев и И. Б. Хахам; — каталитическое окисление в газовой фазе, 1620, В. В. Пигулевский и Е. Я. Яржемская.
- Бензофенон, д. на магний-иод-цетилят, 87, на магний-иод-н-первоктилат, 89, на магний-иод-н-вторичн.-октилат, 89, на магний-иод-н-первичн. бутилат, 90, на магний-иод-пропилат, 91, 92, В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук.
- Бериллий, азотнокислый, система с азотной кислотой и водой, равновесие, 1002, А. В. Новоселова и Н. Д. Нагорская.
- Биметаллические электроды, см. электроды, биметаллические.
- Бинарные смеси, см. смеси, бинарные.
- 1,7-бис-(диэтиламино)-гептан, получение, 1511, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- Бисульфитное соединение, см. соединение, бисульфитное.
- Благородные металлы, см. металлы, благородные.
- Бор, соединения органические, арилирование ртутно-органических гидроксидов, 1171, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешкова и А. Н. Несмеянов.
- Бром, д. на 1,4-дибромнафталин, 94, Ю. С. Залькинд и З. Стецуро; — растворы ацетамида, электрохимическое исследование, 1337, В. А. Плотников и С. И. Якубсон; — взаимодействие с азотнокислым серебром, 1387, 1388, М. М. Ушаков и В. О. Чистов.
- 1-бром-2-бензоаксипропан, см. эфир бензойнокислый пропиленбромгидрина.
- β-бромбутилбензол, синтез, 516, С. П. Лагерева.
- 5-бромванилинциангидрин, синтез, 46, С. П. Макаров.
- 1,6-бромгексилацетат, получение, 1508, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 7-бромгептилацетат, получение, 1510, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- Бромид лития, см. литий, бромистый; — меди, см. медь, бромистая; — рубидия, см. рубидий, бромистый; — серебра, см. серебро, бромистое.
- Бромное олово, см. олово, бромное.
- Бромистый алюминий, см. алюминий, бромистый; — водород, см. водород, бромистый; — калий, см. калий, бромистый.
- Бромистый этилен, конденсация с Mg-малоновым эфиром, 1559, В. В. Феофилактов и А. А. Иванов.
- Бромнитрат, соединение с пиридином:  $\text{BrNO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , синтез, 1389, взаимодействие с циклогексеном, 1390, М. И. Ушаков и В. О. Чистов.
- 1,9-бромнонилацетат, получение, 1512, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- α-бромпентеновая кислота, синтез, 1675, соли, 1676, А. Е. Фаворский и В. О. Мокнач.
- α-бром-γ, β-пентеновые кислоты, синтез, 1673, 1677, соли, 1674, 1678, отщепление бромистого водо-

- рода, 1678, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач.
- ромпроизводные нафталина, 84, Ю. С. Залькинд и З. Стецуро.
- 0-бромундекановая кислота, см. кислота, 10-бромундекановая.
- 1-бромундекановая кислота, см. кислота, 11-бромундекановая.
- ром фенилталлий дибромид, пара, синтез, 1456, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- ром фенилталлий дихлорид, пара, синтез, 1456, 1789, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- утадиен-1,3, термическая полимеризация при атмосферном давлении, 848; В. Г. Моор, Н. В. Стригалева и Л. В. Шилева; — димеризация, 1839, С. В. Лебедев и С. Р. Сергиенко; — определение растворимости в некоторых растворителях при температурах от  $-20^{\circ}$  до  $+40^{\circ}$  при давлениях ниже одной атмосферы, 444, В. А. Киреев, С. И. Каплан и М. Н. Романчук.
- утилены, кинетика полимеризации, 382, 383, 384, М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина.
- утиловый спирт, см. спирт, бутиловый.
- алериановая кислота, см. кислота, валериановая.
- анадий, антрапиловокислый, получение, 961, — бензойнокислый, получение, 960, — органические соединения, изучение, 956, — салициловокислый, получение, 901, соли, 960, А. В. Кирсанов и Т. В. Сазонова.
- анилиденметиламин, синтез, 47, С. П. Макаров.
- о-ваниллиламино метилангидро-котарнин, получение, 1284, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- о-вератрилиденамино метилангидро-котарнин, получение, 1283, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- ес удельный в системе расплавленных солей  $KCl$  и  $MgCl_2$ , 189, С. Карпачев, А. Стромберг и О. Полторацкая.
- вещества, белковые, коллоидно-химический гидролиз, 731, С. И. Дьячковский и В. А. Ливанская; — органические, связь между строением и взрывчатыми свойствами, 1652, В. В. Василевский, Ф. И. Блоштейн и Б. Д. Кустря; — пектиновые, показатель преломления, 185, Т. К. Гапоненков.
- зависимая растворимость, см. растворимость, взаимная.
- зрывчатые свойства, см. свойства, взрывчатые.
- Винилацетилен, гидрогенизация, 1421, 1427, 1428, С. В. Лебедев, А. И. Гуляева и А. А. Васильева.
- Винилциклогексид карбинол, синтез, 1696, уксуснокислый эфир, 1697, С. Н. Данилов и С. М. Ризов.
- Внутреннее трение, см. трение, внутреннее.
- Вода, система с окисью натрия и фтористым водородом, равновесие, 182, Н. Д. Нагорская и А. В. Новоселова; — система с хлористым никкелем и хлористым водородом, 216, А. В. Бабаева и Т. А. Арчакова; — окисление фосфора в присутствии щелочи при высокой температуре и давлении, 609, В. Н. Ипатьев и П. В. Усачев; — система с триэтиламино и  $KCl$ , 774, с пиридином и  $KCl$ , 775, с пиперидином и  $KCl$ , 777, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — и серная кислота, поверхностное натяжение системы, 783, Л. Е. Сабина и Л. И. Терпугов; — система с муравьиной кислотой и фенолом, равновесие и поверхностные явления, 848, В. И. Нестерова, Н. И. Петин и К. В. Топчиева; — и  $\beta$ -коллиндин, расслаивающаяся система, 887, и триэтиламин, расслаивающаяся система, 889, Р. В. Мерцлин; — анилин и пиперидин, 909, — анилин и пиридин, 911, — анилин и бензиламин, 913, — фенилгидразин и пиперидин, 907, — фенилгидразин и пиридин, 907, — фенилгидразин и бензиламин, 908, — фенилгидразин и анилин, 915, гомогенизация системы, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — система с азотнокислым бериллием и водой, 1002, А. В. Новоселова и Н. Д. Нагорская; — и бензол, распределение сероводорода между ними, 1056, С. А. Щукарев и И. Б. Хахам; — система с кварцевым песком, температура замерзания воды, 1273, влияние на температуру замерзания посторонней твердой фазы, 1273, 1441, система с крахмалом, 1441, А. В. Раковский, Д. Н. Тарасенков и А. В. Командин; — система с сернокислым кобальтом и серной кислотой, равновесие, 1781, Л. Л. Клячко-Гурвич и Н. Оганджанова.
- Водно-аминовые системы, см. системы, водно-аминовые.
- Водные системы, см. системы, водные.
- Водород, вытеснение благородных металлов из растворов их солей, 642, 661, активность в комплексах спиртов с непредельными органическими соединениями, 1233, Б. В. Торопов и Л. П. Кулев; — ионы, совместный разряд с ионами никкеля



- из растворов солей никкеля, 1331, О. Есин и Е. Алфимова; — ионы, совместный разряд с ионами кадмия его растворов солей кадмия, 1383, О. Есин, Т. Беклемешева и А. Матанцева; — присоединение к ацетиленовым производным, 1723, Ю. С. Залькинд, 1768, Ю. С. Залькинд и В. И. Церешко; — бромистый, д. на этилацетиленкарбоновую кислоту, 1673, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач; — мышьяковистый, определение малых концентраций в воздухе, 675, Б. А. Рашкован; — и фтористый водород раздельное определение в воздухе, 1317, 1321, В. Г. Гуревич и Б. А. Рашкован; — фтористый, система с окисью натрия и водой, равновесие, 182, Н. Д. Нагорская и А. В. Новоселова; — хлористый, система с хлористым никкелем и водой, 216, А. Б. Бабаева и Т. А. Арчакова.
- Водородное число, см. число, водородное.
- Восстановление, нитротолуолов растворами сернистых щелочей, 1762, И. М. Коган и А. И. Кизбер.
- Вытеснение палладия из растворов хлористого палладия, 643, В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv.
- Вязкость, полистиролов в толуоле, 561, в бензоле, 561, П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина; — расплавленной соли  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  и ее концентрированных растворов, 799, М. С. Сканави-Григорьева и Э. Б. Штернин; — системы серная кислота — нитробензол, 701, М. Усанович, Г. Кузьмина и В. Тартаковский; — системы: уксусная кислота — нитробензол, 709, М. Усанович и А. Тентенбаум.
- Газ, переход из растворенного состояния в дисперсное, 366, Н. Н. Андреев и Л. Е. Куликова.
- Газовая фаза, см. фаза, газовая.
- Газы и пары, механизм обменной адсорбции, 614, П. К. Мигаль.
- Галловая кислота, см. кислота, галловая.
- Галогениды, калия, д. на меркурохлорид, 631, Я. Фиалкова и Н. Човник; — щелочных металлов, окисление молекулярным кислородом, 1543, В. А. Пьянков.
- Галогенирование, органических соединений с помощью дихлорпентаметилентетрамина, 981, 983, 984, М. В. Лихошерстов и Т. Д. Алдошин.
- Галогенозамещенные этеновых кислот, см. кислоты этиловые, галогенозамещенные.
- Галоидалкилы, д. на тиоальдегиды и сложные эфиры, 622, М. С. Платонов и С. Б. Анисимов.
- Галоиды, солеобразные свойства, 1387, М. И. Ушакова и В. О. Чистов; — соединения одновалентные положительные, взаимодействие с непредельными углеводородами, 1391, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.
- Гексадекен-7,10-диол, получение, 1770, Ю. С. Залькинд и В. И. Церешко.
- Гексан, хлорирование пятихлоритой сурьмой, 422, 424, Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц; — норм., нитрование, 554, П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев; — норм., изомеризация под влиянием хлористого алюминия, 1791, Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская и С. Е. Лившиц.
- Гексен, каталитическая изомеризация под давлением, 972, А. Д. Петров, А. П. Мещеряков и Д. А. Андреев.
- Гели неорганические, сорбция водяных паров из тока воздуха, 299, Е. В. Алексеевский и Ф. Ю. Рачинский.
- Геометрическая изомерия, см. изомерия, геометрическая.
- Гептан норм., каталитическая изомеризация под давлением, 972, А. Д. Петров, А. П. Мещеряков и Д. Н. Андреев.
- Гераниол, получение изомеризацией линалоола, 274, С. М. Ривкин и Е. А. Меерзон.
- Гетероцикл, попытка замыкания N-( $\beta$ -оксиэтил)-анилине, 1707, П. П. Шорыгин и В. Н. Белов.
- Гетероциклический ряд, см. ряд, гетероциклический.
- Гидразобензол, реакция с дифенилртутью, 364, Г. А. Разуваев и М. М. Котон.
- Гидразосоединения, образование при редукции нитросоединений, определение, 113, взаимодействия с нитросоединениями, 116, В. О. Лукашевич.
- Гидраты, хлористого магния, упругость пара, 1246, Н. В. Кондырев и Г. В. Березовский.
- Гидрирование, каталитическое коричноэтилового эфира под давлением, 517, С. П. Лагереv; — с помощью перената аммония, 105, 1060, С. Б. Анисимова, В. М. Кренинникова и М. С. Платонов; — диоксициклогексилацетилена, 172, Ю. С. Залькинд и Л. Костюченко; — дигексилбутиндиола, 176, Ю. С. Залькинд и В. И. Церешко.
- Гидрогенизационный катализ, см. катализ, гидрогенизационный.

- и** **дрогенизация**, техника, 795, А. С. Гинзберг; — непредельных соединений, 1098, смесей бензоилэугенола и коричнокислого натрия, 1104, пулегона и коричнокислого натрия, 1104, фумаровой кислоты и пулегона, 1105, фумаровой кислоты, 1102, стильбена, 1102, борнилена 1102, камфена, 1102, ментена, 1103, триметилэтилена, 1103, триметилэтилена, 1103, пулегона, 1103, смесей бензоил-эугенола и стильбена, 1103, смесей аллилового спирта и фумаровой кислоты, 1105, аллилового спирта и коричнонатриевой соли, 1105, аллилового спирта и стильбена, 1105, смесей коричнокислого натрия и метилового эфира коричной кислоты, 1106, коричной кислоты и метилового эфира коричной кислоты, 1106, гераниола 1100 укуснокислового эфира линалоола, 1100, лимонена, 1100, аллилового спирта, 1101, бензоил-эугенола, 1101, натриевой соли коричной кислоты, 1102, Н. К. Юрашевский; — винилацетилена, 1421, дивинила, 1429, изопропенилацетилена, 1429, изопрена, 1429, фенилацетилена, 1430, ацетилена, 1430, исследование продуктов гидрогенизации, 1430, С. В. Лебедев, А. И. Гуляева и А. А. Васильев; — применение для количественного определения диаллила и дипропила в смесях, 1830, Я. М. Слободин.
- и** **дрозоли**, пектиновых веществ, показатель преломления, 185, Т. К. Гапоненков.
- и** **дрокси-10-диметил-9:10-дигидрофенарсазин**, синтез, 572, нитросоли, 572, нитропроизводные, 573, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, А. Ф. Жигач и З. И. Азарх.
- и** **дрокси-10-метилизоамил-9:10-дигидрофенарсазин**, синтез, 573, нитросоль, 573, Г. А. Разуваев В. С. Малиновский, А. Ф. Жигач и З. И. Азарх.
- и** **дрокси-10-метилфенил-9:10-дигидрофенарсазин**, синтез, 572, нитросоль, 573, нитропроизводные, 573, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, А. Ф. Жигач и З. И. Азарх.
- и** **дроксиламин**, д. на бисульфитные соединения 1-нитрозо-2-нафтол-6 и 7-сульфокислот, 18, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- и** **дрокси производные 10-алкил (арил)-9:10-дигидрофенарсазина**, 570, Г. А. Разуваев и В. С. Малиновский; — синтез, 575, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и С. Е. Аркина.
- Гидроксиды ртутно-органическое, арилирование**, 1171, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- Гидролиз**, коллоидно-химический белковых веществ, 731, С. И. Дьячковский и В. А. Ливанская; —  $\alpha$ -нафтиламина разведенной серной кислотой, 1581, Н. Н. Ворожцов и А. В. Гуторко.
- Глет**, микрография, 100, К. Э. Краузе и Е. Н. Рослякова.
- Гликоколь**, д. серной кислоты и раствора едкого натра, 967, взаимодействие с никотином, 970, И. С. Яичников.
- $\alpha$ -**гликоли**, двутретичные дегидратация при помощи ксантогеновой реакции, 1192, В. А. Фомин.
- Глицерин**, распределение между предельными, одноосновными, жирными кислотами и другими растворителями, 1041, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов.
- Глицил-глицин**, взаимодействие с никотином, 970, И. С. Яичников.
- Гомогенизация** аминами водно-аминовых систем верхней критической температурой расслаивания, 904, Р. В. Мерцлина и В. Ф. Усть-Качкинцев.
- Гомологи** камфорной группы, исследование, 239, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- Группа камфорная**, исследование гомологов, 239, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- Двойная связь**, см. связь, двойная.
- Двойное разложение**, см. разложение, двойное.
- Двойные жидкие системы**, см. системы, двойные жидкие; — системы, см. системы, двойные.
- Двуокись азота**, см. азот, двуокись.
- Двуокись титана**, см. титан, двуокись.
- Двутретичные  $\alpha$ -гликоли**, см.  $\alpha$ -гликоли, двутретичные.
- Двуэтиленовые углеводороды**, см. углеводороды, двуэтиленовые.
- Дегидратация этилового спирта**, 307, З. Е. Косолапов; — линалоола, 977, 979, Б. А. Арбузов и В. С. Абрамов; — двутретичных  $\alpha$ -гликолей, 1192, В. А. Фомина; — третичноамилфенилкарбинола, 1679, 1683, А. Е. Фаворский и П. А. Тихомолов.
- Дегидрогенизация**, этилового спирта соединениями рения, 1068, С. Б. Анисимов, В. М. Крашенинкова и М. С. Платонов; — этанола,



- 1161, катализаторы, 1616, Б. Н. Долгов, М. М. Котон и С. Ш. Лельчук.
- Действие анестерическое производных 1-метилангидро-котарина, 1279, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- Деятельность оптическая сульфокислот 2,2-диокси-1,1-динафтила, 950, И. С. Иоффе и И. В. Грачев.
- Диаграмма политермическая равновесия сложной взаимной системы KCl, KBr и NaJ, 455, В. Н. Радищев.
- Диазосоединения, взаимодействие с хлористым таллием, 373, С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников.
- Диаллил, количественное определение в смесях методом гидрогенизации 1830, Я. М. Слободин.
- Дианизилталлийбромид, синтез, 1458, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. Грачева.
- Дианилид пиридил-2,6-диуксусной кислоты, получение, 1705, М. П. Опарина.
- Диарилы, их производные, 950, И. С. Иоффе и И. В. Грачев, 1205, И. С. Иоффе и И. З. Смолницкая, 1210, И. С. Иоффе, 1685, И. С. Иоффе, С. Г. Кузнецов и С. Литовский.
- 2,4-дианизил-1-нафтол, синтез, 990, П. Е. Попов.
- Дибензоат-N-( $\beta$ -оксиэтил)-анилина, получение, 1714, П. П. Шорыгин и В. Н. Белов.
- 1,2-дибромбутан, д. натрий-амид, а и угольного ангидрида, 1671, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач.
- $\alpha$ -дибромвалериановая кислота, синтез, 1677, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач.
- 1,7-дибромгептан, получение, 1510, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцова.
- 1,4-дибромнафталин, д. брома, 94, тетрабромиды, 98, Л. С. Залькинд и З. Стецуро.
- 1,9-дибромнонан, получение, 1512, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- Дибромдифенилталлийбромид, пара, синтез, 1458, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Дибромдифенилталлийхлорид, пара, синтез, 1457, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- 1,2-дибром-3-фенилпропан, получение 1017, д. спиртового едкого кали, 1017, 1018, Е. Ф. Зеберг.
- Дивинил, получение изомеризацией метилацлена, 51, Я. М. Слободин; — реакция с дифенилртутью, 364, Г. А. Разуваев и М. М. Котон; — димеризация, 1415, Я. М. Слободин; — гидрогенизация, 1429, С. В. Лебедев, А. И. Гуляева и А. А. Васильева.
- 1,2-дивинил-ен-(тетрагидро-1,4,5,6)-пиримидин, синтез, 1587, пикрат, 1587, С. М. Шерлин, В. С. Величко.
- Дигалогидталлийорганические соединения, новый метод синтеза, 1786, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- 1,4-дигексилбутендиол, получение, 1770, Ю. С. Залькинд и В. И. Церешко.
- Дигексилбутиндиол, получение, 1769, гидрирование, 1768, Ю. С. Залькинд и В. И. Церешко.
- Дигидрокситретичных арсинов, получение и свойства, 721, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година.
- Диизопронил, количественное определение в смесях методом гидрогенизации, 1830, Я. М. Слободин.
- Диизопропилкетон, д. пятисернистого фосфора, 391, А. Е. Кретова и Я. Ф. Комиссаров.
- Дикетогидрохинолинкарбоновая кислота, получение 1181, соли 1181, 1182, полный этиловый эфир, 1182, восстановление 1183, Н. И. Путохин.
- Дикетоны, молекулярные соединения с магнием-йод-алкоголями, 73, В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова.
- 2,4-дикето-1,2,3,4-тетрагидронафталин-4,6-дисульфокислота, получение диоксими, 23, С. В. Богданов и И. И. Левкоенко.
- Димеконилы  $\alpha$  и  $\beta$ , разделение 1827, получение  $\alpha$  димеконила, 1827, В. М. Родионов, В. Н. Белов и В. В. Левченко.
- Димеризация, дивинила, 1415, Я. М. Слободин; — 1,3-бутадиена, 1839, С. В. Лебедев и С. Р. Сергиенко.
- Диметанилин, роданирование, 1607, С. А. Забоев и Н. А. Кудряцев.
- Диметил-3,4-гексен-2, получение при полимеризации псевдобутилена, 1591, С. В. Лебедев и С. М. Орлов.
- Диметил-н-пропил-олово, иодирование, 285, С. Н. Наумов и З. А. Манулкин.
- Диметилфениларсин, получение производных, 725, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година.
- Диметилфенилацетон, несимм., получение при нагревании хлористым цинком фенилтретичнобутилкетона, 1732, А. Е. Фаворский и Т. Е. Залесская.
- $\omega$ -3',4'-диметоксибензил)-амин

- и о метилангидро-котарнин, получение, свойства, 1284, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- (3',4'-диметоксибензил)-аминометил-2-метил-6,7-метилендиокси-8-метоксиизохинолинтетрагидрид-1,2,3,4, см.  $\omega$ -(3,4-диметоксибензил)-аминометилангидро-котранин.
- и- $\alpha$ -нафтил-тиобарбитуровая кислота, синтез, 1465, Н. В. Кошкин.
- и- $\beta$ -нафтил-тиобарбитуровая кислота, синтез, 1466, Н. В. Кошкин.
- (3',4'-диоксибензил-аминометил)-алгидро-котарнин, получение, свойства, 1285, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- (3',4'-диоксибензил-аминометил-2-метил-6,7-метилендиокси-8-метоксиизохинолинтетрагидрид-1,2,3,4, см. 1-(3,4-диоксибензил-аминометил)-ангидро-котарнин.
- $\omega$ -(3',4'-диоксибензилден-аминометил)-ангидро-котарнин, получение 1285, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- и оксим 1,2-дикето-1,2,3,4-тетрагидронафталин-4,6-дисульфокислоты, получение, 23; — 1,2-нафтохинон-6-сульфокислоты, получение, 24, ангидрид диоксима, 24, 1,2-нафтохинон-7-сульфокислоты, получение, 27 ангидрид диоксима, получение, 27, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- 6-диоксинафталин, получение, 883, окисление, 877, И. С. Иоффе и С. Г. Кузнецов.
- 2'-диокси-1,1'-динафтил, оптическая деятельность сульфокислот, 950, И. С. Иоффе и И. В. Грачев.
- и-1-оксициклогексил ацетилен, получение, 1723, уксуснокислый эфир, 1724, Ю. С. Залькинд и М. Сверчкова, гидрирование, 1725, Ю. С. Залькинд и Л. Костюченко.
- и-1-оксициклогексилэтилен, симм. получение гидрированием диоксициклогексил ацетилена, 1726, окисление, 1727, Ю. С. Залькинд и Л. Костюченко.
- и-орто-толил-барбитуровая кислота, синтез, 1464, Н. В. Кошкин.
- (и-орто-толил)дихлорстанан, получение, 1162, К. А. Кочешков и М. М. Надь.
- и-орто-толил-тио-барбитуровая кислота, синтез, 1465, Н. В. Кошкин.
- и-пара-толилдихлорстанан, получение, 1162, д.  $\text{HgCl}_2$ , 1162, 1163, д. хлорного олова, 1164, К. А. Кочешков и М. М. Надь.
- Диполь момент и поверхностная активность, 807, В. К. Семенченко, Т. Н. Иванова.
- Дипропилкетон, д. пятисернистого фосфора, 390, А. Е. Кретов и Я. Ф. Комиссаров.
- Диоперсность сажи, 438, К. Э. Краузе, А. В. Памфилов и Е. Н. Рослякова.
- Диссоциация сернистого никеля, 836, Д. Н. Тарасенков и А. В. Богословская.
- 6,6' - дисульфокислота 2,2' - диокси-1,1'-динафтила, получение, 880, выделение, 880, натриевая соль, 881, десульфирование, 881, И. С. Иоффе и С. Г. Кузнецов; — рацемическая натриевая соль, расщепление, 954, И. С. Иоффе и И. В. Грачев.
- 7,7'-дисульфокислота, 2,2' - диокси-1,1'-динафтила, рацемическая соль, расщепление, 952, И. С. Иоффе и И. В. Грачев.
- Дитиопаральдегид, д. иодистого метила, 623, М. С. Платонов и С. Б. Анисимов.
- Дитолит, получение при взаимодействии нитробензола и магний-бромтолуола, пара, 492, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Дифениламин, получение при взаимодействии нитробензола и магний-бромбензола, 1490, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Дифенилафсиновая кислота, получение при взаимодействии фениларсина с тетраэтилсвинцом, 57, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- Дифенил-барбитуровая кислота, синтез, 1464, Н. В. Кошкин.
- Дифенилдиiodсвинец, реакция с фениларсином, 57, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- Дифенилдиэтил-олово, реакция, с фениларсином, 58, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- Дифенилдихлорсвинец, реакция с фениларсином, 56, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- Дифениленхлорарсин, д. иодистого метила, 512, В. С. Малиновский.
- Дифенилртуть, реакция с фениларсином, 56, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина; — реакция с гидразобензолом, 364, реакция с изопреном, дивинилом, пирролом, 364, термический распад в присутствии псевдобутилена, 364, Г. А. Разуваев и М. М. Котон.
- Дифенилталлийхлорид, получение, 790 Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Дифенилтиомочевина, д. на маоновый эфир, 1466, Н. В. Кошкин.



- Дифенилхлорарсин, д. хлористого ацетила, 1357, М. С. Малиновский.
- Дифенилцианарсин, д. хлористого ацетила, 1357, М. С. Малиновский.
- Дифенилэтан-1,2, исследование производных, 1342, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.
- Дифеноксигексан, получение, 1508, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- $\alpha$ - $\beta$ -дихлорбутадиен, синтез, 1255, 1262, полимеризация, 1255, 1265, А. Л. Клебанский, А. С. Волкенштейн и А. П. Орлова.
- Дихлордифенилталлийбромид, пара, синтез, 1458, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Дихлордифенилталлийхлорид, пара, синтез, 1458, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Дихлориодарилы, д. магнийбромфенила, 28, Н. Н. Мельников.
- Дихлориодбензол, взаимодействие с магнийбромфенилом, 29, Н. Н. Мельников.
- Дихлориодтолуол, пара взаимодействие с магнийбромфенилом, 29, Н. Н. Мельников.
- 2,9-дихлор-7-метоксиакридин, получение, 699, Н. С. Дроздов и И. С. Лезнова.
- Дихлорпентаметилентетраамин, галогенирование и роданирование органических соединений, 981, М. В. Лихошерстов Т. Д. Алдошин.
- 1,2-дихлор-3-фенилпропан, получение, 1017, д. едкого кали, 1019, Е. Ф. Зеберг.
- 1,6-(N-диэтиламино)-гексилацетат, получение, 1509, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 6-(N-диэтиламино)-гексилбромид, получение, 1509, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 7-(диэтиламино)-гептанол, получение, 1511, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 9-(диэтиламино)-нонилацетат, получение, 1512, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 9-диэтиламино-нонилбромидбромгидрат, 1513, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 10-диэтиламино-ундекановая кислота, см. кислота, 10-диэтиламино-ундекановая.
- 11-диэтиламино-ундекановая кислота, см. кислота, 11-диэтиламино-ундекановая.
- 10-диэтиламино-ундеканол, получение, 1516, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 11-диэтиламино-ундеканол, получение, 1514, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 10-диэтиламино-ундецилхлорид, получение, 1516, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 11-диэтиламино-ундецилхлорид, получение, 1514, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- (1- $\beta$ -N-диэтиламиноэтиламинобензил)-2-метил-6,7-метилendioксн-8-метоксн-1,2,3,4-тетраангидроизохинолин см. пара- $\beta$ -N-(диэтиламиноэтил-толуидин)-ангидро-котарнин.
- $\beta$ -диэтиламиноэтилпаратолуидин, получение, 1287, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- Диэтилдихлоролово, реакция с фениларсином, 59, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- Диэтилкетон, д. пятисернистого фосфора, 390, А. Е. Кретов и Я. Ф. Комиссаров.
- Диэтилталлийбромид, получение, 1789, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Диэтилталлийхлорид, получение, 1789, Н. Н. Мельников и Г. Н. Грачева.
- Едкий натр, д. на гликоколь, 967, И. С. Яичников.
- Емкость поляризованного ртутного электрода, 1077, П. П. Порфилов.
- Желатина, растворимость и устойчивость ее золь, 227, И. Н. Путилова; — физико-химические свойства фракций, 232, И. Н. Путилова и С. М. Липатов; — взаимодействие с солями железа, алюминия и хрома, 862, С. И. Соколов и Р. А. Дулицкая.
- Железо, сплав с никкелем, электролитическое покрытие, 30, Д. Степанов, Ф. Маршак и Е. Белякова; — соли взаимодействия с желатиной, 862, С. И. Соколов и Р. А. Дулицкая; — трехвалентное, соли, взаимодействие с органическими кислотами, 1530, А. Зайдес; — хлорное, взаимодействие с  $\beta$ -нафтолом, 1685, И. С. Иоффе, С. Г. Кузнецов и С. Литовский; — хлорное, д. на 2-нафтол-3-карбоновую кислоту, 1206, И. С. Иоффе и И. З. Смоляницкая.
- Живица *Pinus silvestris*, смоляная кислота, 738, 752, П. С. Пищемука.
- Жирные масла, см. масла, жирные.
- Замещенные стиролы, см. стиролы, замещенные.
- Земли редкие, цветные реакции с пирогаллолом и галловой кислотой, 667, Ф. М. Шемякин и Т. В. Вавченко.
- Золь желатины, устойчивость, 227, И. Н. Путилова.
- Зоны критические, внутреннее трение двойных систем, 899, Р. В. Мерцлин.

зоамил, иодистый, д. на 10-хлор-9:10-гидрофенарсин, 512, д. на оксид 9:10-дигидрофенарсазина, 516, В. С. Малиновский.

зоамилталлийдибромид, получение, 1788, Н. Н. Мельников и Г. Н. Грачева.

зоамилталлийдихлорид, получение, 1788, Н. Н. Мельников, Г. Н. Грачева.

зобутилен, полимеризация флоридином, 1595, С. В. Лебедев и Ю. А. Боргман.

зовалериановая кислота, см. кислота, изовалериановая.

зомеризация алленовых углеводородов силикатами, 48, Я. М. Слобodin; — линалоола в гераниол, 274, С. М. Ривкин и Е. А. Меерзон; — углеводородов, 422, Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц; — каталитическая под давлением н. гептана, н. октана и  $\alpha$ -гексена, 972, А. Д. Петров, А. П. Мещеряков и Д. Н. Андреев; — углеводородов, 1791, н. гексана под влиянием хлористого алюминия, 1731, н. октана под влиянием хлористого алюминия, 1791, Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская и С. Е. Лившиц.

зомерия, геометрическая галогенозамещенных этеновых кислот, 1668, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач.

зомеры, гексана, хлорирование пятияксернистой сурьмой, 422, 424; — октана, хлорирование пятияксернистой сурьмой, 422, 427, Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц.

зопрен, реакция с дифенилртутью, 364, Г. А. Разуваев и М. М. Котон; — гидрогенизация, 1429, С. В. Лебедев, А. М. Гуляева и А. А. Васильев.

зопропилацетилен, гидрогенизация, 1429, С. В. Лебедев, А. И. Гуляева и А. А. Васильев.

зопропиловый спирт, см. спирт, изопропиловый.

затин - N - уксусноэтиловый эфир, д. Na-метилата, 1176, 1180, получение, 1180, 1182, Н. И. Путохин.

ussopus ambiguus, исследование масла, 1811, Ю. А. Драницина.

од, жидкий, электропроводность растворов LiJ, NaJ и RbJ, 392, В. А. Плотников, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый; — трехвалентный, соединения с пиридином, 788, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик; — растворы, спектры поглощения, 1833, А. В. Памфилов и Р. В. Тейс.

одистые алкилы, см. алкилы, иодистые.

одистый изоамил, см. изоамил, иодистый.

одистый калий, см. калий, иодистый.

Иодистый литий, см. литий, иодистый.

Иодистый метил, см. метил, иодистый.

Иодистый натрий, см. натрий, иодистый.

Иодистый рубидий, см. рубидий, иодистый.

Иодистый этил, см. этил, иодистый.

Иодистый метил-этил-н-пропил-пара - карбоксифениларсонный, получение, 1405, Г. Камай.

Ионы, водорода, совместный разряд с ионами никкеля из растворов солей никкеля, 1331, О. Есин и Е. Алфимова; — совместный разряд с ионами кадмия их растворов солей кадмия, 1383, — кадмия, совместный разряд с ионами водорода из растворов солей кадмия, 1383, О. Есин, Т. Беклемешева и А. Матанцев; — никкеля, совместный разряд с ионами водорода из растворов солей никкеля, 1331, О. Есин и Е. Алфимова.

Иррациональные системы, см. системы, иррациональные.

Кадмий, ионы, совместный разряд с ионами водорода из растворов солей кадмия, 1383, О. Есин, Т. Беклемешева и А. Матанцев; — хлористый, упругость пара, 830, Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожемяков.

Калий, д. его галогенидов на меркуро-хлорид, 631, Я. Фиалков и Н. Човник; — амид, амидирование в ряду алкалоидов, 1289, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон; — бромистый, д. на  $Hg_2Cl_2$ , 635, Я. Фиалков и Н. Човник; — система с бромистым алюминием в бромистом этиле, 224, В. В. Плотников и С. И. Якубсон; — иодистый, д. на  $Hg_2Cl_2$ , 634; — роданистый д. на  $Hg_2Cl_2$ , 633, Я. Фиалков и Н. Човник; — устойчивость титрованного раствора, 602, Е. Н. Таран; — хлористый, д. на  $Hg_2Cl_2$ , 635, Я. Фиалков и Човник; — хлористый, система с триэтиламино и водой, 774, система с пиридином и водой, 775, система с пиперидином и водой, 777, Р. В. Меридин и В. Ф. Усть-Качинцев; — система с хлористым литием, внутреннее трение и электропроводность, 1517; — система с хлористым магнием, электропроводность и удельный вес в расплавленном состоянии, 189, С. Карпачев, А. Стромбер и О. Полторацкая; — фосфорновольфрамат, состав и свойства, 1133, Е. А. Никитина; — фтороплатинат, растворимость в водных растворах плавиковой кислоты, 220, А. В. Бабаева и Л. Л. Клячко-Гурвич.

Камфорная группа, см. группа камфорная.



- Капроновая кислота, см. кислота, капроновая.
- Карбазил-3-арсиновая кислота, получение, 941, С. М. Шерлин и А. Я. Берлин.
- Карбазил-3-арсоновая кислота, получение, 940, С. М. Шерлин и А. Я. Берлин.
- Карбазил-3-дихлорарсин, получение, 941, С. М. Шерлин и А. Я. Берлин.
- Карбазол, мышьяковые производные, 938, С. М. Шерлин и А. Я. Берлин.
- Карбонильные соединения, см. соединения, карбонильные.
- 3,3'-карбоновая кислота, 2,2'-диокси-1,1'-динафтила, получение, 1207, окисление, 1207, И. С. Иоффе и И. З. Смоляницкая.
- Катализ, гидрогенизационный, 795, А. С. Гинзберг; 1168, А. С. Гинзберг и Н. Юрашевский, 1252, А. С. Гинзберг и Е. Евдокимова.
- Катализатор, никкелевый, восстановление пиридина в пиперидин, 993, М. И. Ушаков, С. С. Лившиц и Н. В. Жданова.
- Катализаторы, смешанные, исследование, дегидратация этилового спирта, 307, З. Е. Косолапов; — для дегидрогенизации этанола, 1616, Б. Н. Долгов, М. М. Котон и С. Ш. Лельчук.
- Каталитическая изомеризация, см. изомеризация, каталитическая.
- Каталитические свойства, см. свойства, каталитические.
- Каталитическое гидрирование, см. гидрирование, каталитическое; окисление, см. окисление, каталитическое.
- Катионы 1 подгруппы VI группы, электрокапиллярный метод качественного анализа, 1091, Орленко.
- Катодная поляризация, см. поляризация, катодная.
- Катодные процессы, см. процессы, катодные.
- Качественный анализ, см. анализ, качественный.
- Кварц, песок, система с водой, 1273, А. В. Раковский, Д. Н. Тарасенков и А. В. Командин.
- Кетоны, жирного ряда, д. пятисернистого фосфора, 388, А. Е. Кретов и Я. Ф. Комиссаров; — нафталинового ряда, синтез, 986, синтез по Фриделю и Крафтсу из хлорангидридов кислот и феноловых эфиров, 986, Л. Е. Попов; — изомерные превращения в кетоны при нагревании с хлористым цинком, 1728, А. Е. Фаворский.
- Кинетика, уплотнения, этилена, 343; полимеризации пропилена, 356; полимеризация бутиленов, 382, 383, 384, амиленов, 385, М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина; — приложение к вторичным процессам при электролизе, 413, С. А. Плетенев и В. Н. Розов; — и механические термических превращений непредельных углеводородов, 818, В. Г. Моор, Н. В. Стригалева и Л. В. Шиляева.
- Кислород, окисление растворов селенокислой закиси олова, 289, Д. Степанов и Ф. Маршак; — молекулярный, окисление галогенидов щелочных металлов в присутствии ртути и активированного угля, 1543, И. И. Ванин и А. А. Черноярлова.
- Кислота, азотиновая, строение, 746, П. С. Пищемука; — азелаиновая, диэтиловый эфир, получение, 1512, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов; — азотная, растворимость в ее водных растворах азотнокислого кобальта, 791, А. Вальдман, Л. Л. Клячко-Гурвич; система азотнокислым бериллием и водой, 1002, А. В. Новоселова и Н. Д. Нагорская; — азотистая, окраска с фенолами, 1297, М. С. Малиновский; — акриловая, синтез путем конденсации фосгена с этиленом, 565, А. Л. Клебанский и К. К. Чевычалова; — 11-бромундекановая, этиловый эфир, получение, 1514, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов; — 10-бромундекановая, этиловый эфир, получение, 1514, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов; — валериановая, норм. синтез, 1675, бромирование, 1675, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач; — галловая, калориметрическое определение титана, 491, Ф. М. Шемякин и А. Неумолова; цветные реакции с редкими землями, 667, Ф. М. Шемякин и Т. В. Вашедченко; — 10-диэтиламиноундекановая, этиловый эфир, получение, 1515, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов; — 11-диэтиламиноундекановая, этиловый эфир, получение, 1514, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов; — изовалериановая, распределение между глицерином и хлороформом, 1041; между глицерином и толуолом, 1041; между глицерином и нитробензолом, 1043, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов, обратные коэффициенты расширения, 1047, Н. А. Колосовский; — капроновая, распределение между двумя соприкасающимися жидкими фазами, 1048, система с водой и бензолом, 1048, система с водой и толуолом, 1049, система с водой и дихлоридом, 1050, система с водой, тетрахлорметаном, 1050, система с водой и иодистым метилом, 1050, система с водой и бромбензолом.

1052, система с водой и анизолом, 1052, система с водой и нитробензолом, 1053, обратные коэффициенты распределения, 1054, А. Н. Колосовский и М. О. Левитас; — малеиновая, получение при каталитическом окислении бензола, 1625, В. В. Пигулевский и Е. Я. Яржемская; — малоновая, распределение между водою и предельными одноатомными жирными спиртами, 69, Н. А. Колосовский и А. Бектуров; — муравьиная, система с водой и фенолом, равновесие и поверхностные явления, 848, В. И. Нестерова, Н. И. Петин и К. В. Толчиева; — мышьяковая, определение в присутствии фосфорной, 1319, В. Г. Гурвич и Б. А. Рашкован; — 9, 10-олеиновая, получение из нее хлорстеариновой кислоты, 1538, И. И. Ванин и А. А. Черноярова; — 6,7-олеиновая, получение из нее хлорстеариновой кислоты, 1540, И. И. Ванин и А. А. Черноярова; — опиановая, электролиз, 1817, 1826, хлорид, 1828, В. М. Родионов, В. Н. Белов и В. В. Левченко; — ортованадиевая, получение изоамилового эфира, 960, А. В. Кирсанов и Т. В. Сазонова; — пикриновая, калориметрическое определение цианистого водорода, 36, Е. М. Иофинова—Гольдфейн и С. С. Гурвич; — плавиковая, растворимость в ее водных растворах фтороплатината калия, 220, А. В. Бабаева и Л. Л. Клячко—Гурвич; — платинохлористоводородная, вытеснение платины, 661, В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv; — пропионовая, распределение между глицерином и хлороформом, 1041, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов; — серная и вода, поверхностное натяжение системы, 783, Л. Е. Сабинина и Л. И. Терпугов; д. на гликоколь, 967, И. С. Яичников; разведенная гидролиз  $\alpha$ -нафтиламина, 1581, Н. Н. Ворожцов и А. В. Гуторко; разбавленная, разложение титаномагнетитового концентрата, 1629, Е. Г. Штандель; система с сернокислым кобальтом и водой, равновесие, 1781, Л. Л. Клячко—Гурвич и Н. Оганджанова; система с уксусной кислотой, электропроводность, 712, М. Усанович и А. Наумова; система с нитробензолом, электропроводность и вязкость, 701, М. Усанович, Г. Кузьмина и В. Тартаковская; — смоляная из живицы *Pinus silvestris*, 738, соли, 739, неопределенность, 741, оптическая деятельность, 742, естественное окисление, 748, продукт нитрования, 752; — сульфокамфорная, д. ее серебряной соли на иодистое метил-этил-н.-пропил-олово, 287,

С. Н. Наумов и З. М. Манулкин; — уксусная, система с серной кислотой, электропроводность, 712, М. Усанович и А. Наумова; система с нитробензолом, вязкость, 709, М. Усанович и А. Тененбаум; — фенилуксусная, распределение между двумя соприкасающимися жидкими фазами, 60, Н. А. Колосовский и А. Бектуров; — фосфорная, окисление толуола в эфирно-водном растворе, 378, В. А. Плотников, И. Л. Кацнельсон и С. Г. Фридман; определение в присутствии мышьяковой, 1317, В. Г. Гурвич и П. А. Рашкован; полимеризация этилена под давлением, 1407, В. Н. Ипатьев и Н. Pines; —  $\beta$ -хлорпропионовая, синтез путем конденсации фосгена с этиленом, 535, А. Л. Клебанский и К. К. Чевычалова; — хлорстеариновая, получение из 9,10-олеиновой кислоты, 1538, д.  $\text{NiCO}_3$ , 1539, получение из 6,7-олеиновой кислоты, 1540, И. И. Ванин и А. А. Черноярова; — хлоруксусная, присоединение к 10-метил-9:10 дегидрофенарсину, 577, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и С. Е. Аркина; — этилиденмолочная, распределение между водою и одноатомными жирными спиртами, 69, Н. А. Колосовский и А. Бектуров.

Кислоты, комплексы с нитросоединениями бензольного ряда, 401, Б. В. Тронов и Л. П. Кулев; — титрование с применением биметаллических электродов, 519, Ю. А. Болтунов и М. А. Ворсина; — из льняного масла, пленкообразующие свойства их эфиров, 1226, А. Я. Дринберг и А. А. Благонаравье; — ароматические, карбоновые, электросинтез, 1817, В. М. Родионов, В. Н. Белов и В. В. Левченко; — олеиновые-6,7 и 9,10, перемещение двойной связи, 1537, И. И. Ванин и А. А. Черноярова; — органические, взаимодействие с солями трехвалентного железа, 1530, А. Зайдес; — органические, растворение магния в их водных растворах, 1690, Я. В. Дурдин и А. М. Маркевич; — предельные одноосновные, жирные, распределение между двумя соприкасающимися жидкими фазами, 319, Н. А. Колосовский, А. Бектуров и Ф. С. Куликов; — предельные одноосновные жирные, распределение между глицерином и органическими растворителями, 1041, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов; — хлоруксусные, распределение между водою и галогидропроизводными предельных углеводородов, 63, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов; — этеновые, галогено-замещенные, геометрическая изо-



- мерия 1668, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач.
- Кобальт**, азотнокислый, растворимость в водных растворах азотной кислоты, 791, А. Вальдман и Л. О. Клячко—Гурвич; — сернокислый, система с серной кислотой и водой, равновесие, 1781, Л. Л. Клячко—Гурвич и Н. Оганджанова.
- Количественное определение**, см. определение, количественное.
- Коллоидный раствор**, см. раствор, коллоидный.
- β-коллоидин** и вода, расслаивающаяся система, 887, Р. В. Мерцлин.
- Коллоиды**, лиофильные, исследование, 227, И. Н. Путилова, 232, И. Н. Путилова и С. М. Липатов; урановые, изучение, 638, С. И. Дьячковский и М. Ф. Иванова; коллоидно-химический гидролиз белковых веществ, 731, С. И. Дьячковский и И. В. А. Ливанская; — лиофильные, изучение, 1119, С. М. Липатов и А. А. Морозов; 1359, А. А. Морозов.
- Колориметрия**, определение церия, 667, Ф. М. Шемякин и Т. В. Васьденченко.
- Колориметрическое определение**, см. определение, колориметрическое.
- Колосовский**, Николай Александрович, некролог, 1029, Н. Л. Николаев.
- Комплексы**, аммиакатов, образование и устойчивость, 169, Бинайендра Нат - Сен; — нитросоединений бензольного ряда с кислотами, 401, Б. В. Тронов и Л. П. Кулев; — спиртов с непредельными органическими соединениями, активность в них водорода, 1233, Б. В. Тронов и Л. П. Кулев; — фенолов с аминами, 1566, Л. П. Кулев.
- Компоненты**, зависимость между раздельной и совместной растворимостью в тройной системе, 131, Е. И. Ахумов.
- Конденсация**, спиртов с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия, 117, третичных алифатических спиртов с бензолом и толуолом, 117, амиленгидрата с бензолом, 119, с толуолом, 119, триметилкарбинола с бензолом, 119, с толуолом, 120, изопропилового спирта с бензолом, 120, И. Цукерваник; — ароматических оксиглидов с нитрометаном, 39, С. П. Макаров; — фурфурола с ацетоном, природа окрашенных продуктов, 256, В. В. Челинцев и Е. К. Никитин; — ацетона с формальдегидом, применение фурфурилиденовой пробы, 265, В. В. Челинцев и М. Н. Тиличенко; — фурановых соединений, 256, В. В. Челинцев и Е. К. Никитин 265, В. В. Челинцев и М. Н. Тиличенко; — карбонильных соединений с веществами, способными образовывать металлоорганические соединения, 562, Г. В. Челинцев; — спирто с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия, 764, изопропилового спирта с бензолом 764, вторично-бутилового спирта с бензолом, 765, фенола амиленгидратом, 765, с триметилкарбинолом, 768, со вторично-бутиловым спиртом, 769, — анизол с изопропиловым спиртом, 769, И. Цукервани и З. Назарова; — формальдегида каталитическое влияние сахарозы, 1379; — моноз под влиянием альдегидов, 1527, А. Кузин; — ацетонных молекул, 1639, — ацетона с фурфуролом, 1642, — окиси мезитила с фурфуролом, 1642, П. П. Сурмин.
- Константы**, жирных масел, 116, А. С. Гинзберг и Н. Юрашевский.
- Контактное превращение**, см. превращение, контактное.
- Концентрации**, малые, метод определения, 34, Е. М. Иофинова-Гольдфейн и С. С. Гурвич; 17, С. Я. Каплан; 1324, М. В. Алексеев.
- Концентрированные растворы**, см. растворы, концентрированные.
- Коричноэтиловый эфир**, см. эфир, коричноэтиловый.
- Коричный альдегид**, молекулярные соединения с магний-иод-нормпервичн-бутилатом, 79; молекулярные соединения с магний-иод-этилатом, 77, В. М. Толстополютов и Б. И. Свердлова.
- Коэффициент внутреннего трения** в системе расплавленных солей, 62, С. Карпачев и А. Стромберг.
- Краевой эффект**, см. эффект краевой.
- Краситель**, комбинирование цветов в молекуле, 1479; анил — синий 2 синтез, 1481, С. А. Барков.
- Крахмал**, система с водой, исследование, 1441, А. В. Раковский, Д. Тарасенков и А. В. Командин.
- Крекинг**, термический метана, 14, Н. И. Кобозев, Л. И. Каштанов, С. И. Кобрин.
- Кремний**, в алюминиевых сплавах, аналитическое определение, 113, сплавы с алюминием, модифицирование, 1299, Ю. А. Клячко.
- Кривые**, S-образные внутреннего трения, 996, М. Усанович; — критических температур двойных смесей, 1073, Р. В. Мерцлин.
- Кристаллогидрат**  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , переход в  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 79, А. Вальдман и Л. Л. Клячко—Гурвич.

- тика некоторых экспериментальных работ по физико-химическому анализу двойных систем, 892, В. Ф. Усть-Качкинцев.
- ритическая температура расслаивания, см. температура, расслаивания, критическая; — температура, см. температура, критическая.
- ритические зоны, см. зоны, критические.
- ритические температуры, см. температуры, критические.
- сантогеновая реакция, см. реакция, ксантогеновая.
- ебедев, С. В., академик, некролог, 1, А. И. Якубчик.
- иналоол, изомеризация в гераниол, 274, С. М. Ривкин и Е. А. Меерзон; — дегидратация, 977, 979, Б. А. Арбузов и В. С. Абрамов.
- иофильные коллоиды, см. коллоиды, лиофильные.
- итий, бромистый, соединения с бромистым алюминием, 1108, электрохимическое исследование, 1434, В. А. Плотников и Е. Я. Горенбейн; — иодистый, электропроводность растворов в жидком иоде, 392, В. А. Плотников, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый; — хлористый, система с хлористым калием, внутреннее трение и электропроводность, 1517, С. В. Карпачев, А. Г. Стронберг и В. Н. Подчайнова.
- учи, ультрафиолетовые, применение к нитрованию углеводов, 549, П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев.
- ьянное масло, см. масло, льняное.
- агний, смешанные алкоголяты, их молекулярные соединения, 73, В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова; 83, В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук; — д. на тетрабромиды 1,4-дибромнафталина, 98, Ю. С. Залькинд и З. Стецуро; — металлический, растворение в водных растворах органических кислот, краевой эффект, 1690, Я. В. Дурдин и А. М. Маркевич; — хлористый, система с хлористым калием, электропроводность и удельный вес в расплавленном состоянии, 189, С. Карпачев, А. Стромберг и О. Полторацкая; — хлористый, упругость пара гидратов и насыщенных растворов, 1246, Н. В. Кондырев и Г. В. Березовский.
- агний бромбензол, д. на нитробензол, 1490, д. на  $\alpha$ -нитронафталин, 1493, д. на орто-нитро-1-фенил-2-хлоретан, 1492, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Магний-бромнафталин- $\alpha$ , д. на нитробензол, 1492, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Магний бромтолуол, пара, д. на нитробензол, 1492, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Магнийбромфенил, д. на дихлориодарилы, 28; д. на дихлориодбензол, 29, д. на пара-дихлориодтолуол, 29, Н. Н. Мельников.
- Магнийгалоидарилы, д. на ароматические нитросоединения, 1487, Д. Н. Курсанова и П. А. Солодков.
- Магнийиодалкоголяты, равновесные системы, 83, В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук; — соединения с альдегидами и diketонами, 73, В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова.
- Магнийиодбутил-т.-н.-первичный, молекулярные соединения с коричневым альдегидом, 79, с бензилом, 81 вторичный, взаимодействие с бензофеноном, 90, В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук; — третичный, соединения с бензойным альдегидом, 78, В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова.
- Магнийиодоктил-т.-н. вторичный, взаимодействие с бензофеноном, 89, В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук.
- Магнийиодоктил-т.-н.-первичный, взаимодействие с бензофеноном, 89, В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук.
- Магнийиодпропил-т., взаимодействие с бензофеноном, 91, 92, взаимодействие с бензилом, 92, 93, В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук.
- Магнийиодцетил-т., взаимодействие с бензофеноном, 87, В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук.
- Магнийиодэтил-т., молекулярные соединения с бензойным альдегидом, 76; с коричневым альдегидом, 77, В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова.
- Малоновый эфир, см. эфир, малоновый.
- Малые концентрации, см. концентрации, малые.
- Масла, жирные, водородное число, 1168, А. С. Гинзберг и Н. Юрашевский; — эфирные, водородное число, 1252, А. С. Гинзберг и Е. Евдокимова.
- Масло *Astemisia sacrorum*, исследование, 1801, З. Г. Чистова; — *Astemisia kryloviana*, исследование, 1804, М. А. Фаворская; — *Hyssopus ambigua*, исследование, 1811, Ю. А. Драницина; — льняное, кислоты, свойства их эфиров, 1226, А. Я. Дринберг и А. А. Благоданова; — *Nere-*



- ta botryoides, исследование, 1798, Г. В. Пигулевский и З. Г. Чистова; — эфирное из *Crithmum maritimum*, 1185, Г. А. Певцов; — эфирное из *Lachnophyllum gossypinum*, выделение кристаллического вещества, 1195, В. В. Вильямс, В. С. Смирнов и В. П. Гольмов.
- Медь**, соли, электролиз растворов, 121, О. К. Кудра; — определение, в органических соединениях, 841, Н. Н. Мельников; — соли, окисление галоидоводородных солей фенилгидразина, 1024, А. Б. Брукер и Л. З. Соборовский; — осаждение из растворов ее простых солей, 1302, О. Есин и А. Левин; — бромистая, соединение с бромистым алюминием, 1108, В. А. Плотников и Е. Я. Горенбейн; — монохлористая, взаимодействие фенилгидразина в солянокислой среде, 1027, А. Б. Брукер и Л. З. Соборовский; — полухлористая, взаимодействие с ацетиленом, 1468, Л. Г. Цурих и А. А. Гинзбург; — полухлористая, упругость пара, 830, Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожемяков; — фтористая, взаимодействие с фтористоводородным фенилгидразином, 1027, А. Б. Брукер и Л. З. Соборовский; — хлористая, взаимодействие с фенилгидразином в солянокислой среде, 1026, А. Б. Брукер и Л. З. Соборовский.
- Мезодериваты акридина**, 1576, 1736, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- Мезохлоракридин**, получение и свойства, 690, превращение в акридон, 692, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- Меркурирование**, аллильного эфира фенола, 1271, аллильного эфира нафтола, 1272, А. Н. Несмеянова и Р. Х. Шацкая.
- Меркурохлорид**, д. галогенидов калия, 631, Я. Фиалков и Н. Човник.
- Металлические соединения**, см. соединения, металлические.
- Металлоорганические соединения**, см. соединения, металлоорганические.
- Металлы**, щелочные, влияние на конденсацию карбонильных соединений с металлоорганическими соединениями, 562, Г. В. Челинцев; — благородные, вытеснение их из растворов солей водородом, 643, из платинохлористоводородной к., 681, В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv; — щелочные, окисление их галогенидов молекулярным кислородом, 1543, В. А. Пьянков.
- Метан**, термический крекинг, 143, Н. И. Кобозев, Л. И. Каштанов и С. М. Кобрин.
- Метилаллен**, получение, 49, изомеризация, 50, Я. М. Слободин.
- Метилиодистый**, д. на 10-хлор-9:10-дегидрофенарсазин, 511, д. на дифениленхлорарсин, 512, д. на хлорфеноксарсин, 512; д. на 10-хлор-9-ацето-9:10-дигидрофенарсазин, 511, д. на оксид 9:10-дигидрофенарсазина, 513, д. на 10-метил-9-ацетил-9:10-дигидрофенарсазин, 513, В. С. Малиновский; — д. на монотиопаральдегид, 623, д. на дитиопаральдегид, 624, д. на уксусный эфир, 624, М. С. Платонов и С. Б. Анисимов.
- 1-метилангидрокотарнин** и производные, анестерическое действие, 1279, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- 10-метил-9-ацетил-9:10-дигидрофенарсазин**, д. иодистого метила, 513, В. С. Малиновский.
- 10-метил-9:10-дигидрофенарсазин**, присоединение хлоруксусной кислоты, 577, присоединение хлоруксусноэтилового эфира, 577, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, С. Е. Аркина.
- Метилдифениларсин**, получение производных, 725, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година.
- Метилдициклогексиларсин**, получение производных, 725, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година.
- 1-(3,4'-метилендиоксибензил)-аминометил-2-метил-6,6'-метилендиокси-8-метоксизохинолинтетрагидрид**, 1,2,3,4, см. 1-пиперониламинометилангидрокотарнин.
- Метилнафтилкетон**, синтез по методу Фриделя и Крафта, 27, С. М. Ривкин.
- Метил- $\alpha$ -нафтилртуть**, получение, 1173, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- N-метил-N-(3-оксизтил)-анилин**, получение, 1716, пикрат, 1717, П. П. Шорыгин и В. Н. Белов.
- Метил-пара-толил-пара-бромфениларсин**, получение, 1404, Г. К. Май.
- Метилталлийдибромид**, синтез, 1787, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Метилтрибромистаннан**, д. тетраметилстаннан, 215, д. на триметилбромистаннан, 215, К. А. Кочешков, Метилфенилртуть, получение, 1175, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- Метилэтилацетилен**, окисление перманганатом, 875, В. Н. Крстинский и М. А. Клебовская.
- Метилэтилкетон**, д. пентисерин

- стого фосфора, 389, А. Е. Кретов и Я. Ф. Комиссаров.
- тил-этил-н. пропилово, иодистое, д. 1-серебряной соли сульфокамфорной кислоты, 287, С. Н. Наумов и З. М. Манулкин.
- тил-этил-пара-бром-фениларсин, получение, 1402, Г. Камай.
- тил-этил-фенилацетон, не-симм. получение при нагревании с хлористым цинком фенилтретично-амилкетона, 1733, А. Е. Фаворский и Д. И. Розанов.
- тиловый спирт, см. спирт, метиловый.
- тод, электрокапиллярный, применение к качественному анализу, 728, С. И. Дьячковский; — качественного анализа катионов I подгруппы IV группы, 1091, А. Ф. Орленко.
- тоды, определения малых концентраций, 34, Е. Я. Иофинова—Гольдфейн и С. С. Гурвиц; 179, С. Л. Коган.
- етокси-9-акридин, получение, 1738, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- етоксиакридон, получение, 694, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- 4'-метоксибензиламино-метил-ангидро-котарнин, получение, 1287, свойства, 1287, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- 4'-метоксибензиламино-метил-2-метил-6,7-метилендиокси-8-метоксиизохинолин-1,2,3,4-тетраангидрид. см. 1-(4'-метоксибензиламинометил)-ангидро-котарнин.
- 4'-метоксибензилиден-аминометил-ангидро-котарнин, получение, 1286, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- етокси-5-бром-1-метил-аминохинолинметид, синтез, 44, д. нитрометана, 45, С. П. Макаров.
- етокси-5-бромхино-1-цианметид. синтез, 46, С. П. Макаров.
- метоксифениламино-2-карбоновая кислота, получение, 693, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- етокси-8-(i-N-диэтиламиногексил)-аминохинолин, получение, 1509, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и В. М. Рубцов.
- етокси-9-(e-N-диэтиламиногексил)-аминохинолин, получение, 1507, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и В. М. Рубцов.
- етокси-8-(γ-N-диэтиламиногексил)-аминохинолин, получение, 1510, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и В. М. Рубцов.
- 6-метокси-8-(i-N-диэтиламиноноил)-аминохинолин, получение, 1513, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и В. М. Рубцов.
- 6-метокси-8-(λ-N-диэтиламиноундецил)-аминохинолин, получение, 1515, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и В. М. Рубцов.
- 6-метокси-8-(κ-N-диэтиламиноцидецил)-аминохинолин, получение, 1516, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и В. М. Рубцов.
- α-метокси-β'-иод-хлорид-пиридин, получение, 790, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.
- 2-метокси-9-метиламиноакридин, получение, 1738, хлоргидрат, 1738, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- 1-(3'-метокси-4'-оксибензил)-2-метил-6,7-метилендиокси-8-метоксиизохинолинтетрагидрид-1, 2, 3, 4, см. ω-ваниллиламино-метилангидрокотарнин.
- 3-метокси-4-окси-5-бром-ω-нитростирол, синтез, 45, соли, 45, С. П. Макаров.
- (3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламиноацетонитрил, синтез, 46, С. П. Макаров.
- (3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламинокарбинол, синтез, 43, С. П. Макаров.
- (3-метокси-4-оксифенил)-метиламиноацетонитрил, синтез, 47, С. П. Макаров.
- 2-метокси-9-пиперидиноакридин, получение, 1742, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- 2-метокси-9-фениламиноакридин, получение, 1739, хлоргидрат, 1740, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- 2-метокси-9-феноксиакридин, получение, 1578, хлоргидрат, 1578, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- 2-метокси-9-хлоракридин, получение, 694, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- Механизм, полимеризации пропилена, 356, М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина; — термических превращений непредельных углеводов, 818, В. Г. Моор, Н. В. Стригалева и Л. В. Шиялева.
- Миграция радикалов, взаимное влияние их, 1679, А. Е. Фаворский и П. А. Тихомолов.
- Микроалкалометрия, методика, 179, С. Л. Каган.
- Микрография глета и сурика, 100, К. Э. Краузе и Е. Н. Рослякова.
- Молекулярные соединения, см. соединения, молекулярные.
- Молекулярный кислород, см. кислород, молекулярный.



- Молекулярный объем, см. объем, молекулярный.
- Момент дипольный и поверхностная активность, 807, В. К. Семенченко и Т. Н. Иванова.
- Моновинилацетилен, хлорирование, 1257, А. Л. Клебanskiй, А. С. Волкенштейн и А. П. Орлова.
- Моногидроксиды 10-R, R'-9:10 дигидрофенарсазина, синтез и свойства, 570, восстановление нитропроизводных, 574, А. Г. Разуваев и В. С. Малиновский.
- Монотопаральдегид, д. иодистого метила, 623, М. С. Платонов и С. Б. Анисимов.
- Муравьиная кислота, см. кислота, муравьиная.
- Мышьяк, производные карбазола, 938, С. М. Шерлин и А. Я. Берлин; — трехвалентный, стереохимия, 1402, Г. Камай.
- Мышьяковая кислота, см. кислота, мышьяковая.
- Мышьяковистый водород, см. водород, мышьяковистый.
- Мышьяковые производные, см. производные, мышьяковые.
- Мышьякоорганические соединения, см. соединения, мышьякоорганические.
- Насыщенные растворы, см. растворы, насыщенные.
- Натрий, реакция с неопределенными органическими соединениями, 1007, Б. Н. Тронов и А. Г. Кулев; — д. на N-(3-окси-этил)-анилин, 1714, П. П. Шорыгин и В. Н. Белов; — амид, амидирование, 1494, А. В. Кирсанов и Я. М. Иващенко; — амидирование в ряду алкалоидов, 1289, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон; — и угольный ангидрид, д. на дибромбутан, 1671, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач; — алюминат, стойкости растворов, 1139, В. Д. Дьячкова и О. С. Кожухова; — иодистый, электропроводность растворов в жидком иоде, 392, В. А. Плотноков, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый; — метилат, д. на изатин-N-укусноэтиловый эфир, 1176, 1180, 1182, Н. И. Путохин; — нитрат, электролиз в жидком аммиаке, 1744, Е. И. Ахумов, Н. А. Гончаров и Е. А. Езерова; — окись, система с HF и H<sub>2</sub>O, равновесие, 182, Н. Д. Нагорская и А. В. Новоселова; — хлорид, электролиз в жидком аммиаке, 334, Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев; — цианистый, д. на Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 632, Я. Фиалков и Н. Човник; — цианистый, растворимость в воде и водных растворах едкого натра, 963, В. А. Киреев и Л. И. Вагранская;
- Натяжение поверхностное, системы серная кислота—вода, 783, Л. В. Сабина и Л. И. Терпугов; — взаимная растворимость, 867, В. К. Семенченко и Т. Н. Иванова.
- Нафталин, бромпроизводные, Ю. С. Залькинд и З. Стецуро; сульфирование его, и его производных, 653, В. Н. Уфимцев.
- Нафталиновый ряд, см. ряд, нафталиновый.
- α-нафталин, гидролиз разведенной серной кислотой, 1581, Н. Н. Воронцов и А. В. Гуторко.
- α-нафтилдiazоний, взаимодействие с хлористым таллием, 376, С. О. Маметкин и Н. Н. Мельников.
- β-нафтол, взаимодействие с хлорным железом, влияние кислотности среды, 1685, И. С. Иоффе, С. Г. Кузнецов и С. Литовский.
- 2-нафтол-3-карбоновая кислота, окисление, 1205, 1207, д. хлорного железа, 1207, И. С. Иоффе и И. З. Смелянская.
- 2-нафтол-6-сульфокислота, окисление, 877, 880, И. С. Иоффе и С. Кузнецов.
- 1,2-нафтохинон-4,6-дисульфокислота, получение, 22, 23, калиевая соль, 23, получение диоксима, 23, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- Некролог, С. В. Лебедев, 1, А. Якубчик; — С. Н. Реформатский, 58, А. П. Семенов; — Н. А. Колосский, 1029, Н. Л. Николаев.
- Неорганические соединения, см. соединения, неорганические.
- Neperia botryoides, исследование масла, 1798, Г. В. Пигулевский и З. Г. Чистова.
- Неопределенные органические соединения, см. соединения, неопределенные органические.
- Неопределенные соединения, см. соединения, неопределенные.
- Неопределенные углеводороды, см. углеводороды, неопределенные.
- Нефелометрическое определение, см. определение, нефелометрическое.
- Никелевый катализатор, катализатор, никелевый.
- Никкель, сплав с железом, электролитическое покрытие, 30, Д. Степанов, Ф. Маршак и Е. Белякова; — ионный совместный разряд с ионами водорода из растворов солей никкеля, 13, О. Есин и Е. Алфимова; — раствор солей, совместный разряд ионов никкеля и водорода, 1331, О. Есин и Е. Алфимова; — сернистый, дисциация, 836, Д. Н. Тарасенков и А. Богословская; — углекислый, д. 8

- хлорстеариновую кислоту, 1539, И. И. Ванин и А. А. Черноярва; — хлористый, система с хлористым водородом и водой, 216, А. В. Бабаева и Т. А. Арчакова.
- Икотин, взаимодействие с гликоколем и глицил-глицином, 970, И. С. Яичников.
- Нитрат натрия, см. натрий, нитрат.
- Нитробензол, система с серной кислотой, электропроводность и вязкость, 701, М. Усанович, Г. Козымина и В. Тартаковская; — система с уксусной кислотой, вязкость, 709, М. Усанович и А. Тетенбаум; — д. на магнийбромбензол, 1490, д. на магний-пара-бромтолуол, 1492, д. на магний- $\alpha$ -бромнафталин, 1492, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Итрование, углеводородов двуокисью азота, 549, толуола, 552, бензола, 533, циклогексана, 553, н. гексана, 554, П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев; — смоляной кислоты из *Pinus silvestris*, 752, установление кислотности, 755, восстановление 759, адсорбционная способность, 760, П. С. Пищемука.
- Итро-1,2-дифенилэтан, пара, получение, 1346, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.
- Итрозиты, получение, 1485, Т. К. Гапоненков.
- нитрозо-2-нафтол-7-сульфо-кислота, бисульфитное соединение, д. гидроксиламина, 18, 25, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- нитрозо-1-нафтол-4,6-дисульфокислота, получение, 20, соли, 21, восстановление, 22, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- нитрозо-1-нафтол-4,7-дисульфокислота, получение, 25, соли, 25, восстановление, 26, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- нитрозо-2-нафтол-6-сульфо-кислота, получение, 20; бисульфитное соединение, д. гидроксиламина, 18, 20, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- Итрозциклопропилмочевина, д. едкого кали, 1562, 1564, получение, 1564, В. П. Гольмов.
- Итромазан, конденсация с ароматическими оксальдегидами, 39, С. П. Макаров.
- Итро-4-метоксиакридон, получение, 697, Н. А. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- Итро-7-метоксиакридон, получение, 696, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- Итро-4'-метоксидифениламин-2-карбоновая кислота, получение, 695, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- 5-нитро-2'-метоксидифениламин-2-карбоновая кислота, получение, 697, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- 1-нитро-4-метокси-9-хлора-кридин, получение, 698, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- 2-нитро-7-метокси-9-хлора-кридин, получение, 696, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова; 1741, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- 2-нитро-7-метокси-9-фениламиноакридин, получение, 1740, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- 2-нитро-7-метокси-9-феноксиакридин, получение, 1579, хлоргидрат, 1579, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- $\alpha$ -нитронафталин, д. на магнийбромбензол, 1492, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Итронафталины, спектрофотометрическое определение, 450, Б. П. Федоров и А. А. Спрысков.
- Итропроизводные гидроксид-10-диметил-9 : 10-дигидрофенарсазина, синтез, 573, восстановление, 574; — гидроксид-10-метилфенил-9 : 10-дигидрофенарсазина, 573; — гидроксид-10-R, R'-9 : 10-дигидрофенарсазина, восстановление, 574, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, А. Ф. Жигач и З. И. Азарх.
- Итросоединения, ароматические, редукция, 103, определение, 114, В. О. Лукашевич; — бензольного ряда, комплексы с кислотами, 401, Б. В. Тронов и Л. П. Кулев; — ароматические, д. на магнийгалоидарилы, 1487, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Итротолуол, восстановление растворами сернистых щелочей, 1762, И. М. Коган и А. И. Кизбер.
- Итروفенилдиазоний, хлористый, орто, мета и пара; взаимодействие с хлористым таллием, 376, С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников.
- Итро-1-фенил-2-хлорэтан, орто, получение, 1343, окисление, 1344, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина; — д. на магнийбромбензол, 1492, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Нонен-1-дин-3,5-карбоновая кислота, метиловый эфир, выделение из эфирного масла *Lachnophyllum gossypinum*, 1197, В. В. Вильямс, В. С. Смирнов и В. П. Гольмов.
- Область, расслаивания двойных систем в координатах b—c, 155, Р. В. Мерцлин; — распределения, парадокс, 1037, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов.
- Обменная адсорбция, см. адсорбция, обменная.



- Обменное разложение, см. разложение, обменное.
- Объем молекулярный, связь с парамором, 1020, И. Р. Морозов.
- Объемы, точное измерение, 779, Р. Ф. Гольц.
- Озон и сернистый газ, изучение цепного процесса при их реакции, 149, стехиометрия при окислении, 149, С. С. Васильев, М. В. Фролов, Л. И. Каштанов и Т. Л. Касторская.
- Окисление, озоном растворов сернистого газа в воде, стехиометрия, 149, С. С. Васильев, М. В. Фролов, Л. И. Каштанов и Т. Л. Касторская; — кислородом растворов сернокислой закиси олова, 289, Д. Степанов и Ф. Маршак; — электрохимическое толуола в эфирно-водном растворе фосфорной кислоты, 378, В. А. Плотиных, И. Л. Кацнельсон и С. Г. Фридман; — неорганических соединений под давлением, 580, В. Н. Ипатьев и К. Фрейтаг; — фосфора водой в присутствии щелочи при высокой температуре и давлении, 609, В. Н. Ипатьев и П. В. Усачев; — ацетиленовых углеводородов перманганатом, 871, ацетилена, 874, фенилацетилена, 874, метилэтилацетилена, 875, третичнобутилацетилена, 876, В. Н. Крестинский и М. К. Келбоская; — 2-нафтол-6-сульфонокислоты и 2,6-диоксинафталина, 877, И. С. Иоффе и С. Г. Кузнецов; — орто-толуолсульфамида в сахари, механизм, 920, О. Ю. Магидсон и И. Г. Зильберг; — галоидоводородных солей гидразина в присутствии солей меди, 1024, П. Б. Брукер и Л. З. Соборовский; — каталитическое, в присутствии рения, 1064, С. Б. Анисимов и В. М. Крашенинникова и М. С. Платонов; — каталитическое циклобутиламина в присутствии меди, 1221, в присутствии осмиевого ангидрида, 1223, Н. Я. Демьянов и З. И. Щукина; — молекулярным кислородом галогенидов щелочных металлов в присутствии ртути и активированного угля, 1543, В. А. Пьянков; — каталитическое бензола в газовой фазе, 1620, В. В. Пигулевский и Е. Яржемская.
- Окислительные процессы, см. процессы, окислительные.
- Окись, мезитила, конденсация с фурфуролом, 1642, П. Суриин; — этилена, получение, 559, П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина.
- Оксиалдегиды, ароматические, конденсация с нитрометаном, 39, С. П. Макаров.
- 2-окси-антрацен, окисление, 1210, 1211, И. С. Иоффе.
- 1-(4'-оксибензилиден-аминометил)-ангидро-котарин, получение, 1286, 1287, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- 1-(2'-оксибензиламинометил)-ангидро-котарин, получение, свойства, 1287, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- 1-(4'-оксибензиламинометил)-ангидро-котарин, получение, свойства, 1286, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- 1-(2'-оксибензиламинометил)-2-метил-6,7-метилендиоксиг-8-метоксиизохинолин-1,2,3,4-тетрагидрид, см. 1-(2'-оксибензил-аминометил)-ангидро-котарин.
- 2-окси-1,1',9,2'-диантриленоксид, получение, свойства, 1211, ацетилование, 1212, И. С. Иоффе.
- Оксид 9:10-дигидрофенарсазина, д. иодистого метила, 513, д. иодистого этила, 513, В. С. Малиновский.
- N-(β-оксиэтил)-анилин, получение 1713, д. натрия, 1714, бензоильные производные, попытка замыкания гетероцикла, 1707, дибензоат, 1714 о-бензоат, 1715, Н. Н. Шорыгин и В. П. Белов.
- Октан, хлорирование пятихлористой сурьмой, 422, 427, Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц; норм., каталитическая изомеризация под давлением 972, А. Д. Петров, А. П. Мещеряков и Д. А. Андреев; — норм., изомеризация под влиянием хлористого алюминия, 1791, Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская и С. Е. Лившиц.
- Олеиновые кислоты, см. кислоты олеиновые.
- Олефины, д. перекиси водорода, 254 А. П. Бархаш; — реакция с фурфуролом, 256, В. В. Семенцов и Е. К. Никитин; — хлоралкоксилирование хлором в присутствии спиртовой щелочи, 1348, М. В. Лихошерстов и А. А. Петров.
- Олово, органические соединения, реакция с фениларсином, 53, А. И. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина; — органические соединения, двугалоидные жирного ряда, синтез, 211, К. А. Кочешков; — металлоорганические соединения, исследования, 281, С. И. Наумов и З. М. Манулкин; — соединения органические, арилирование ртутно-органических гидроксидов 1171, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов; — бромное д. на тетраметилстанан, 213, д. на тетраэтилстанан, 213, д. на тетрапропилстанан, 214, д. на триэтилбромстанан, 215, К. А. Кочешков; — сернокислое, закись, окисление кислородом, 289, Д. Степанов и Ф. Маршак; — хлорное, д. на тетрапаратилстанан, 1163, д. на ди-пара-то-

- лидхлорстанан, 1164, К. А. Кочешков и М. М. Надь; — д. на тетраэтилстанан, 216, д. на тетра-н. пропилстанан, 214, д. на триэтилхлорстанан, 214, К. А. Кочешков.
- Пиановая кислота, см. кислота, опиановая.
- Пределение, малых концентраций, 34, — цианистого водорода, 34, 37, Е. М. Иофинова — Гольдфейн и С. С. Гурвич; — малых концентраций, 179, С. Л. Каган; — спектрофотометрическое нитронафталинов, 450, Б. П. Федоров и А. А. Спрысков; — калориметрическое титана галловой кислотой, 491, Ф. М. Шемякин и А. Неумолотова; — количественное диаллила и дипропенила в смесях методом гидрогенизации, 1830, Я. М. Слободин.
- Оптическая деятельность, см. деятельность, оптическая.
- Оптические свойства, см. свойства, оптические.
- Органические кислоты, см. кислоты, органические; — соединения, см. соединения, органические; — соединения сурьмы, см. сурьма, соединения органические; — соединения олова, см. олово, соединения органические; — соединения таллия, см. таллий, органические соединения; — ред-окси системы, см. ред-окси системы, органические.
- Ортованадиевая кислота, см. кислота, ортованадиевая.
- Основания арсониевые, соли, 721, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година.
- Палладий, вытеснение из растворов хлористого палладия, 643; — хлористый, вытеснение палладия из растворов солей 643, В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv.
- Пар, упругость для  $ZnCl_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $CdCl_2$  и  $AgCl$  830, Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожемяков; — упругость, методы определения для металлургических соединений, 924, Д. Н. Тарасенков, А. Н. Григорович и А. В. Богословская; — упругость насыщенных растворов и гидратов хлористого магния, 1246, Н. В. Кондырев и Г. В. Березовский; — насыщенный некоторых веществ, 1399, В. А. Киреев и А. А. Попов; — упругость в бинарных смесях  $PbCl_2 + AgCl$ , 1687, Д. Н. Тарасенков и А. В. Богословская.
- Пара-ацетиламинобензил-2-метил-6,7-метилendioкси-8-метокси-1,2,3,4; — тетрагидроизохинолин, см. пара-ацет-аминотоллил-ангидро-котарнин.
- Пара-ацетиламинотоллил-ангидро-котарнин, получение, свойства, 1288, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- Пара- $\beta$ -N-(диэтиламиноэтил)-толуидил)-ангидро-котарнин, получение, свойства, 1288, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- 1-пара-оксибензиламинометил-2-метил-6,7-метилendioкси-8-метоксиизохинолинтетрагидрид-1,2,3,4, см. 1-(4'-оксибензиламинометил)-ангидро-котарнин.
- Пара-этил-н-пропил-арсинобензойная кислота, получение, 1405, соли, 1405, соединение с сулемой, 1405, разделение при помощи оптически-активных оснований, 1406, хининовая соль, 1406, Г. Камай.
- Парадокс в области распределения, 1037, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов.
- Парахор, функция плотности и молекулярного объема вещества, 1020, И. Р. Морозов.
- Пары, водяные, сорбция из тока воздуха неорганическими гелями, 299, Е. В. Алексеевский и Ф. Ю. Рачинский; — и газы, механизм обменной адсорбции, 614, П. К. Мигаль.
- Пектиновые вещества, см. вещества, пектиновые.
- Пентаэритрит, синтез, 1527, А. Кузин.
- Перекись водорода, д. на oleфины, 254, А. П. Бархаш; — определение титана, 491, Ф. М. Шемякин и А. Неумолотова.
- Периодические процессы, см. процессы, периодические; — реакции, см. реакции, периодические.
- Перманганат, окисление ацетиленовых углеводородов, 871, ацетилена, 874, фенилацетилена, 874 метилфенилацетилена, 875, третичнобутилацетилена, 876, В. Н. Крестинский и М. К. Келбовская.
- Пермутаидные реакции, см. реакции, пермутаидные.
- Перренат аммония, гидрирование с его помощью 1059, 1060, С. Б. Анисимов, В. М. Крашенинникова и М. С. Платонов.
- Песок кварцевый, система с водой, 1273, А. В. Раковский, Д. Н. Тарасенков и А. В. Командин.
- Пятисернистый фосфор, см. фосфор, пятисернистый.
- Пятихлористая сурьма, см. сурьма, пятихлористая.
- Петрозелиновая кислота, см. кислота, 6,7-олеиновая.
- Пикриновая кислота, см. кислота, пикриновая.



- Pinus silvestris*, смоляная кислота из живицы 738, 752, П. С. Пищеука.
- Пиперидин, вода и анилин, 909, — вода и фенилгидразин, 907, гомогенизация систем, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — получение восстановлением пиперидина над никелевым катализатором, 993, М. П. Ушаков, С. С. Лившиц и Н. В. Жданова.
- ω-пиперилиденаминометила-гидро-котарнин, получение, 1285, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- Пиперональанилин, амидирование натрий-амидом, 1503, А. В. Кирсанов и Я. Н. Иващенко.
- 1-ω-пиперониламинометилан-гидро-котарнин, получение, свойства, 1285, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- Придил-2-6-диуксусная кислота, синтез, 1699, 1706, дианилид, 1705, диметиловый эфир, 1706, М. П. Опарина.
- Придил-2-уксусная кислота, синтез, 1699, 1701, анилид, 1701, метиловый эфир, 1702, М. П. Опарина.
- Придин, система с водой и KCl, расщавляемость, 775, 777, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — соединение с трехвалентным иодом, 788, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик; — вода и анилин, 911, — вода и фенилгидразин, 907, гомогенизация систем, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — восстановление в пиперидин над никелевым катализатором, 993, М. И. Ушаков, С. С. Лившиц и Н. В. Жданова.
- Пирогаллол, цветные реакции с редкими землями, 667, Ф. М. Шемякин и Т. В. Вاهدченко.
- Пирогенетические реакции, см. реакции, пирогенетические.
- Пиррол, реакция с дифенилртутью, 304, Г. А. Разуваев и М. М. Котон.
- Плавиковая кислота, см. кислота, плавиковая.
- Платина, вытеснение из растворов платинохлористоводородной кислоты, 661, В. В. Ипатьев и В. Г. Трошев.
- Платинохлористоводородная кислота, см. кислота, платинохлористоводородная.
- Пленкообразующие свойства, см. свойства, пленкообразующие.
- Плотность, расплавленной соли  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  и ее концентрированных растворов, 799, М. С. Сканави-Григорьева и Э. Б. Штернин; — вещества, связь с паракором, 1020, И. Р. Морозов.
- Поверхностная активность, см. активность, поверхностная.
- Поверхностное натяжение, см. натяжение, поверхностное.
- Поверхностное явление, см. явление, поверхностное.
- Поглощение сероводорода и сернистого газа в токе воздуха, 1112, В. А. Пьянков.
- Показатель преломления гидрозоль пектиновых веществ, 185, Т. К. Гапоненков.
- Полимеризация, пропилена, 356, амиленов, 382, 385; бутиленов, 382, 383, 384, М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина; — замещенных стиролов, зависимость от строения, 555, П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина; — термическая бутадиена-1,3 при атмосферном давлении, 818, В. Г. Моор, Н. В. Стригалева и Л. В. Шилева; — α-β-дихлорбутадиена, 1255, 1265, А. Л. Клебанский, А. С. Волкенштейн и А. П. Орлова; — этилена под давлением в присутствии фосфорной кислоты, 1407, В. Н. Ипатьев и Н. Pines; — ацетилена в присутствии катализаторов, 1468, Л. Г. Цурих и А. А. Гинзбург; — псевдобутилена, 1589, определение строения продуктов полимеризации, 1591, С. В. Лебедев и С. М. Орлов; — изобутилена флоридином, 1595, 1597, С. В. Лебедев и Ю. А. Боргман.
- Политермическая диаграмма, см. диаграмма, политермическая.
- Полистеролы, исследование, 560, определение вязкости, 561, П. П. Шорыгин и Н. В. Шорынина.
- Полухлористая медь, см. медь, полухлористая.
- Поляризация, катодная при осаждении меди из растворов и простых солей, 1302, О. Есин и А. Левин.
- Поляризованный ртутный электрод, см. электрод ртутный, поляризованный.
- Правила замещения при сульфировании нафталина и его производных, 653, В. Н. Уфимцев.
- Преобразование  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 791, А. Вальдман и Л. А. Клячко-Гурвич; — катодное спиртов в двуэтиленовые углеводороды по способу С. В. Лебедева, 772, Ю. А. Горин и О. М. Неймарт.
- Преобразования термические непредельных углеводородов, 818, В. Г. Моор, Н. В. Стригалева и Л. В. Шилева.
- Предельные одноосновные жирные кислоты, см. кислоты, предельные одноосновные, жирные.
- Проба, фурфурлиденная, применение, 265, В. В. Челинцев и М. Н. Тиличенко.
- Производные, 4-пропилкамфоры

- 239, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин; — мышьяковые карбазолы, 938, С. М. Шерлин и А. Я. Берлин; — диарилов, 877, И. С. Иоффе и С. Г. Кузнецов; 950, И. С. Иоффе и И. В. Грачев; — хинолиновые, как источник противомаларийных препаратов, 1506, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- Пропилборнеол, получение, 249, С. С. Наметкин и А. К. Шаврыгин.
- Пропилборниловый спирт, третичный, получение, 245, дегидратация, 245, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- Пропилен, кинетика и механизм полимеризация, 356, М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина; — определение растворимости в некоторых растворителях при температурах от  $-20^{\circ}$  до  $+40^{\circ}$  при давлениях ниже одной атмосферы, 444, В. А. Киреев, С. И. Каплан и М. Н. Романчук.
- Пропиленбромгидрин, получение уксуснокислого эфира, 1397, бензойнокислого эфира, 1397, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг.
- Пропилизоборнеол, получение уксуснокислого эфира, 246, омыление эфира, 248, С. С. Наметкин и А. М. Шаврыгин.
- Пропилкамфан, получение, свойства, гидразон, 249, С. С. Наметкин и А. М. Шаврыгин.
- Пропилкамфен, получение, 251, С. С. Наметкин и А. М. Шаврыгин.
- Пропилкамфенилон, получение, 252, д. амида натрия, 253, С. С. Наметкин и А. М. Шаврыгин.
- Пропилкамфорола, производные, 239, получение, 248, оксим, 248, семикарбазон, 248, восстановление, 249, каталитическое разложение гидразонов, 249, окисление, 250, С. С. Наметкин и А. М. Шаврыгин.
- Пропилкамфорная кислота, получение, 250, соли, 250, ангидрид, 251, опыты бромирования, 251, С. С. Наметкин и А. М. Шаврыгин.
- Пропионовая кислота, см. кислота, пропионовая.
- Противомаларийные препараты, см. препараты, противомаларийные.
- Процесс, цепной при реакции между сернистым газом и озоном, 149, С. С. Васильев, М. В. Фролов, Л. Н. Каштанов и Т. Л. Касторская.
- Процессы, катодные, исследование при электролизе растворов солей меди, 121, О. К. Кудра; — периодические физико-химические, 814, А. А. Витт и Ф. М. Шемякин; — химические, явление сорбции, 934, И. Путилова; — окислительные, применение органических ред-окиси систем в качественном анализе, 1085, Л. Кульберг.
- Псевдобутилен, полимеризация, 1589, строение димера, 1591, С. В. Лебедев и С. М. Орлов.
- Равновесие, в системе вода — муравьиная кислота — фенол, 348, В. И. Нестерова, Н. Н. Петин и К. В. Топчиева; — в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ , 182, Н. Д. Нагорская и А. В. Новоселова; — в системе  $\text{NiCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ , 126, А. В. Бабаева и Т. А. Арчакова; — в системе  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , 1002, А. В. Новоселова и Н. Д. Нагорская.
- Равновесия, атомные в частицах углеводородов ряда  $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{R}$ , 1016, Е. Ф. Зеберг.
- Равновесные системы, см. системы, равновесные.
- Радикал, фенил, реакции перехода в металлоорганических соединениях, 361, Г. А. Разуваев и М. М. Котон.
- Разложение, обменное в отсутствии растворителя, 455, В. П. Радищев; обменное в отсутствии растворителя, 462, А. Г. Бергман; — двойное неорганических соединений под давлением, 580, В. Н. Ипатьев и К. Фрейтаг.
- Распад, этилена 343, 353, М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина.
- Распределение, фенилуксусной кислоты между двумя соприкасающимися фазами, 60, Н. А. Колосовский и А. Бектуров; — хлоруксусных кислот между водою и галоидопроизводными предельных углеводородов, 63, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов; — малоновой и этилиденмолочной кислот между водою и предельными одноатомными жирными спиртами, 69, Н. А. Колосовский и А. Бектуров; — предельных одноосновных жирных кислот между двумя соприкасающимися жидкими фазами, 319, Н. А. Колосовский, А. Бектуров и Ф. С. Куликов; — предельных одноосновных жирных кислот между глицерином и другими органическими растворителями, 1041, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов; — веществ между двумя соприкасающимися жидкими фазами, центры схождения кривых, 1045, Н. А. Колосовский; — капроновой кислоты между двумя соприкасающимися жидкими фазами, 1048, Н. А. Колосовский и М. О. Левитас; — сероводорода между бензолом и водою, 1056, С. А. Щукарев и И. Б. Хахам.
- Раствор, коллоидный, измерение размеров частиц по интенсивности прошедшего света, 529, Н. Н. Андреев; — титрованный роданистого калия, устойчивость, 602, Е. Н. Тарап.



- Растворимость**, компонентов раздельная и совместная в тройной системе, 131, Е. И. Ахумов;— фтороплатината калия в водных растворах плавиковой кислоты, 220, А. В. Бабаева и Л. Л. Клячко-Гурвич;— желатины, 227, И. Н. Путилова;— этилена, пропилена и бутилена в некоторых растворителях, 444, В. А. Киреев, С. И. Каплан и М. А. Романчук;— двойных жидких систем, 771, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев;— азотнокислого кобальта в водных растворах азотной кислоты, 791, А. Вальдман и Л. Л. Клячко-Гурвич;— взаимная и поверхностное натяжение, 807, В. К. Семенченко и Т. Н. Иванова;— цианистого натрия в воде и в водных растворах едкого натра, 963, А. В. Киреев и Л. И. Вагранская.
- Растворы**, LiJ, NaJ, RbJ, электропроводность в жидком иоде, 392, В. А. Плотников, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый;— химический состав и оптические свойства, 500, Е. И. Ахумов и М. П. Головков;— солей благородных металлов, вытеснении металлов водородом, 643, 661, В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv;— концентрированные, исследования, 799, М. С. Сканави-Григорьева и Э. Б. Штернин;— ацетида бромные, электрохимическое исследование, 1337, В. А. Плотников и С. М. Якубсон;— алюмината натрия, стойкость, 1139, В. Д. Дьячкова и О. С. Кожухова;— насыщенные хлористого магния, упругость пара, 1246, Н. В. Кондырев и Г. В. Березовский;— солей меди, катодная поляризация при осаждении, 1302, О. Есин и А. Левин;— спектры поглощения, 1833, А. В. Памфилов и Р. В. Тейс.
- Реакции**, пирогенетические уплотнения углеводородов, 343, 356, 382, М. М. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина;— перехода радикала в металлоорганических соединениях, 361, Г. А. Разуваев и М. М. Котон;— цветные, применение к определению нитронафталинов, 450, Б. П. Федоров и А. А. Спрысков;— цветные, редких земель с пирогаллолом и галловой кислоты, 667, Ф. М. Шемякин и Т. В. Вashedченко;— пермутоидные, теория, 934, И. Путилова;— периодические, эмиссионно-волновая теория, 943, Ф. М. Шемякин;— периодические, исследования методом физико-химического анализа, 1145, Ф. М. Шемякин, Е. А. Фокина и П. Ф. Михалев.
- Реакция**, двойного разложения и окисления неорганических соединений под давлением, 580, В. Н. Ипатьев и К. Фрейтаг;— Фриделя и Крафтса, синтез кетонов нафталинового ряда, 986, П. Е. Попов;— ксентогенная, применение к дегидратации двутретичных  $\alpha$ -гликолей, 1192, В. А. Фомин;— Фриделя и Крафтса, распадение ароматических арсинов, 1355, М. С. Малиновский.
- Редкие земли**, см. земли, редкие.
- Редокс системы**, органические, применение в качественном анализе, 1085; применение в количественном анализе, 1240, применение в колориметрии, 1240, окислительные процессы, 1240, Л. Кульберг.
- Рений** и его соединения, исследование каталитических свойств, 1059, гидрирование, 1059, 1060, дегидрогенизация этилового спирта, каталитическое окисление, 1064, С. Б. Анисимов, В. М. Крашенинникова и М. С. Платонов.
- Реформатский**, Сергей Николаевич, некролог, 583, А. П. Семенцов.
- Роданид**, колориметрическое определение цианистого водорода, 34, Е. М. Иофинова-Гольдфейн и С. С. Гурвич.
- Роданирование**, органических соединений помощью дихлорпентаметилентетрамина, 981, 984, М. В. Лихошерстов и Т. Д. Алдошин;— органических соединений, 1607, С. А. Забоев и И. А. Кудрявцев;— диметиланилина, 1607, орто-толуидина, 1609, фенола, 1610, С. А. Забоев и Н. А. Кудрявцев.
- Роданистый калий**, см. калий, роданистый.
- Ртуть**, органические соединения, реакция с фениларсином, 53, А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина;— хлористая, д. на NaCN, 632, д. на KCNS, 633, д. на KJ, 634, д. на KBr и KCl, 635, Я. Фиалков и Н. Човник;— органические гидроксиды, арилирование, 1171, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов;— окисление галогенидов щелочных металлов молекулярным кислородом, 1543, В. А. Пьянков.
- Ртутно-органические гидроксиды**, см. ртуть, органические гидроксиды.
- Ртутный электрод**, см. электрод, ртутный.
- Рубидий**, бромистый, электрохимическое исследование в бромэтиловом растворе бромистого алюминия, 1434, В. А. Плотников и Е. Я. Горенбайн;— иодистый, электропроводность растворов в жидком иоде, 392, В. А. Плотников, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый.

Ряд, гетероциклический, мышьякорганические соединения, д. иодистых алкилов, 510, В. С. Малиновский; — ацетиленовый, исследования, 871, В. Н. Крестинский и М. К. Келбовская; — нафталиновый, синтез кетон, 986, П. Е. Попов; — нафталиновый, исследования, 1581, Н. Н. Воржцов и А. В. Гуторко.

Салициловокислый ванадий, см. ванадий, салициловокислый.

Саж, дисперсность, 438, К. Э. Краузе, А. В. Памфилов и Е. И. Рослякова. Сахара, синтез из формальдегида, 1373; каталитическое влияния на конденсацию формальдегида, 1379, А. Кузин.

Сахарин, получение окислением орто-толуолсульфамида, механизм реакции, 920, О. Ю. Магидсон и И. Г. Зильберг.

Свет, измерение размеров частиц в коллоидном растворе, 529, Н. Н. Андреев.

Винен, органические соединения, реакция с фенидаксином, 53, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина; — хлористый, упругость пара, 830, Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожемяков.

Войства, взрывчатые, зависимость от химического строения, 173, В. М. Плец; — оптические растворов в четверной системе  $KCl-NaCl-MgCl_2-H_2O$ , 500, Е. И. Ахумов и М. П. Головкин; — каталитические рения и его соединений, 1059, С. П. Анисимов, М. В. Крашенинников и М. С. Платонов; — пленкообразующие эфиры кислот из льняного масла, 1226, влияние структуры спиртового остатка, 1230, А. Я. Дринберг и А. А. Благонравова; — солеобразные галлоидов, 1387, М. И. Ушаков и В. О. Чистов, 1391, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.

Вязь, двойная, перемещение в олеиновых кислотах, 1537, И. И. Ванин и А. А. Черноярова.

Вра, определение в органических соединениях, 839, Н. Н. Мельников; — система с хлором, внутреннее трение, 1066, В. А. Мазель.

Серебро, соль  $NH_4Ag(NO_3)_2$ , исследование электропроводности, вязкости и плотности в расплавленном состоянии и в концентрированных растворах, 799, М. С. Сканиви-Григорьева и Э. Б. Штернин; — электролитическое черное и белое, 1551, А. В. Памфилов и О. С. Федорова; — азотнокислосое, взаимодействие с бромом, 1387, 1388, М. И. Ушаков и В. О. Чистов; — бромистое, соединения с бромистым алюминием, 1108, электрохимическое исследование в

бромэтиловом растворе бромистого алюминия, 1434, В. А. Плотников и Е. Я. Горенбейн; — хлористое, упругость пара, 830, Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожемяков.

Сернистая кислота, см. кислота, сернистая.

Сернистый газ и озон, изучение цепного процесса при реакции между ними, 149, стехиометрия при окислении, 149, С. С. Васильев, М. В. Фролов, Л. И. Каштанов и Т. А. Касторская; — поглощение в токе воздуха, 1112, В. А. Пьянков; — никкель, см. никкель, сернистый.

Сернистые щелочи см. щелочи, сернистые.

Серводород, распределение между бензолом и водой, 1056, С. А. Шукарев и И. Б. Хахам; — поглощение в токе воздуха, 1112, В. А. Пьянков.

Сернокислый кобальт, см. кобальт, сернокислый.

Сероуглерод, система с метиловым спиртом, теплота испарения, 1645, С. И. Чербов.

Сила электродвижущая реакции с натрием, определение активностей непредельных органических соединений, 1007, Б. В. Тронов и Л. П. Кулев.

Силикаты, изомеризация алленовых углеводов, 48, Я. М. Слободин; — д. на углеводороды, содержащие в молекуле третичнобутиловый радикал, 1859, С. В. Лебедев и Н. А. Кудрявцев.

Система,  $AlBr_3-KBr$  в бромистом этиле, электрохимическое исследование, 224, В. В. Плотников и С. И. Якубсон; —  $Be(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$ , равновесие, 1003, А. В. Новоселова и Н. Д. Нагорская; — вода — муравьиная кислота — фенол, исследование равновесия и поверхностных явлений, 848, В. И. Нестерова, Н. Н. Петин и К. В. Толчьева; — капроновая кислота — вода — бензол, 1048, капроновая — кислота — вода — толуол, 1049, капроновая кислота — вода — декалин, 1050, капроновая кислота — вода — тетрахлорметан, 1050, — капроновая кислота — вода — иодистый метил, 1051, — капроновая кислота — вода — бромбензол, 1052, — капроновая кислота — вода — анизол, 1052, — капроновая кислота — вода — нитробензол, 1053, распределение, Н. А. Колосовский и М. О. Левитас; — кварцевый песок-вода, температура замерзания, 1273, А. В. Раковский, Д. Н. Тарасенков и А. В. Командин; —  $\beta$ -коллоидин-вода, расслаивание, 887, Р. В. Мерцлин; — крахмал-вода, исследование, 1441, А. В. Раковский, Д. Н. Тарасенков и А. В. Коман-



- дин; —  $\text{Na}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ , равновесие, 182, Н. Д. Нагорская и А. В. Новоселова; —  $\text{NaCl} - \text{NH}_3$ , растворимость, 334, Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев; —  $\text{NiCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ , равновесие, 216, А. В. Бабаева и Т. А. Арчакова; — пропионовая кислота — глицерин — хлороформ, распределение, 1041, изовалериановая кислота — глицерин — хлороформ, распределение, 1042, изовалериановая кислота — глицерин — толуол, распределение, 1042, изовалериановая кислота — глицерин — нитробензол, распределение, 1043, Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов; — расплавленных солей  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$ , определение коэффициента внутреннего трения, 625, С. Карпачев и А. Стромберг; — расплавленных солей  $\text{KCl} - \text{LiCl}$ , внутреннее трение и электропроводность, 1517, С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг и В. Н. Подчайнова; — расплавленных солей  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$ , электропроводность и удельный вес, 189, С. К. Карпачев, А. Стромберг и О. Полторацкая; — серная кислота — нитробензол, электропроводность и вязкость, 701, М. Усанович, Г. Козмина и В. Тартаковская; — серная кислота — уксусная кислота, электропроводность, 712, М. Усанович и А. Наумова; — серная кислота — вода, поверхностное натяжение, 783, Л. Е. Сабина и Л. И. Терпугов; — сернокислый кобальт — серная кислота — вода, равновесие, 1781, Л. Л. Клячко-Гурвич и Н. Оганджанова; — сероуглерод — метиловый спирт, исследование теплоты испарения, 1645, С. И. Чербов; — сложная взаимная  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{NaJ}$ , 455, В. П. Радищев; — триэтил — амин — вода —  $\text{KCl}$ , расслаиваемость, 774, — пиридин-вода- $\text{KCl}$ , расслаиваемость, 775, — пиридин-вода- $\text{KCl}$ , расслаиваемость, 777, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — триэтил — амин — вода, расслаивание, 889, Р. В. Мерцлин; — тройная, зависимость между совместной и раздельной растворимостью компонентов, 131, Е. И. Ахумов; — уксусная кислота — нитробензол, вязкость, 709, М. Усанович и А. Тененбаум; — хлор — сера, внутреннее трение, 1066, В. А. Мазель; — четверная  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , 500, Е. И. Ахумов и М. П. Головкин.
- С**истемы, взаимные высшего порядка, 432, Л. Г. Бергман; — водноаминовые; вода — фенилгидразин — пиперидин, 907, вода — фенилгидразин — пиридин, 907, вода — бензиламином — фенилгидразин, 908, вода — анилин — пиперидин, 909, вода — пиридин — анилин, 911, вода — бензиламин, 913, вода — фенилгидразин — анилин, 911; гомогенизация; — водноаминовые верхней критической температурой расслаивания, 904, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — водные расслаивающиеся, образованные аминами, 886; — двойные, внутреннее трение в критических зонах, 899, Р. В. Мерцлин; — двойные жидкие расслаиваемости, 771, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — двойные жидкие с нижней критической температурой, 161, Р. В. Мерцлин; — двойные, критика некоторых работ по физико-химическому анализу, 899, В. Ф. Усть-Качкинцев; — двойные положение области расслаивания, 155, Р. В. Мерцлин; — иррациональные, диаграммы физико-химического анализа, 1757, М. Усанович; — равновесные в эфирных растворах магний иодалкоголятов, 83, В. М. Толстополов и А. Т. Рыскальчук.
- С**ложные смеси, см. смеси, сложные.
- С**ложные эфиры, см. эфиры, сложные.
- С**меси, двойные, кривые критических температур, 1073, Р. В. Мерцлин; — сложные, методика спектрального анализа, 1093, Б. Я. Данин, И. В. Грановская и Е. С. Пузенкин; — диаллила и дипропенила, количественное определение методом гидрогенизации, 1830, Я. М. Слободин; — бинарные  $\text{PbCl}_2 + \text{AgCl}$ , упругость пар, 1687, Д. Н. Тарасенков и А. В. Богословская.
- С**молы, влияние климатических условий на их содержание у хвойных, 163, Г. В. Пигулевский.
- С**моляная кислота, см. кислоты, смоляная.
- С**оединение бисульфитно-1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты, д. гидроксиламина, 18, — 1-нитрозо-2-нафтол-7-сульфокислоты, д. гидроксиламина, 18, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- С**оединения, ванадий-органические, изучение, 956, А. В. Кирсанов и Т. И. Сазонова; — двугалондные оловоорганические жирного ряда, синтез, 211, К. А. Кочешков; — карбонильные, конденсация с веществами, способными образовывать металлорганические соединения, 562, Г. В. Челищев; — металлорганические, метод определения упругости пара, 92, Д. Н. Тарасенков, А. Н. Григорович и А. В. Богословская; — металлоорганические, конденсация с карбонильными соединениями, 562, Г. В. Челищев; — металлоорганические оловянные, исследование, 281, С. Н. Наумов и З. М. Манулкин; — металлоорганические

- ские, реакции перехода радикала фенила, 361, Г. А. Разуваев и М. М. Котон; — молекулярные магний-иод-алкоголятов с альдегидами и кетонами, 73, смешанных алкоголятов магния, 73, магнийиодэтилата с бензойным альдегидом, 76, магнийиодэтилата с коричным альдегидом, 77, магнийиодтретично-бутилата с бензойным альдегидом, 78, магнийиод-норм.-первич.-бутилата с коричным альдегидом, 79, с бензолом, 81, В. М. Толстопятов и Б. Н. Свердлова; — молекулярные смешанных алкоголятов магния, 83, В. М. Толстопятов и А. Т. Рыскальчук; — мышьякорганические гетероциклического ряда, 510, д. нодистых алкилов, 511, В. С. Малиновский; — неорганические, реакция двойного разложения и окисления под давлением, 580, В. Н. Ипатьев и К. Фрейтаг; — непердельные, гидрогенизации, 1098, Н. К. Юрашевский; — непердельные органические, определение активности по электродвижущей силе реакции с натрием, 1007, комплексы со спиртами, 1233, Б. В. Тронеv и Л. П. Кулев; — органические ртути, свинца и олова, реакция с фениларсином, 53, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина; — органические, галогенирование и роданирование с помощью дихлорпентаметилентетраамина, 981, М. В. Лихошерстов и Т. Д. Алдошин; — органические, роданирование, 1607, С. А. Забоев и Н. А. Кудрявцев; — органические таллия, 371, С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников; — фурановые, конденсация, 256, В. В. Челинцев и Е. К. Никитин, 265, В. В. Челинцев и М. Н. Тиличенко.
- ли, расплавленные  $KCl-MgCl_2$ , распределение коэффициента внутреннего трения, 635, С. Карпачев и А. Стромберг; — благородных металлов, вытеснение металлов из растворов солей водородом, 643, 661, В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv; — арсониевых оснований, свойства, 721, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година; — железа, алюминия и хрома, взаимодействие с желатиной, 862, С. И. Соколов и Р. А. Дулицкая; — ванадия трех- и четырехвалентного, 960, А. В. Кирсанов и Т. В. Соколова; — галоидоводородные фенилгидразина, окисление в присутствии солей меди, 1024, А. Б. Брукер и Л. З. Соборовский; — трехвалентного железа, взаимодействие с органическими кислотами, 1530, А. Зайдес.
- ль,  $NH_4Ag(NO_3)_2$ , электропроводность, вязкость и плотность в расплавленном состоянии и в концентрированных растворах, 799, М. С. Сканави-Григорьева и Э. Б. Штернин.
- Солеобразные свойства, см. свойства, солеобразные.
- Соприкасающиеся жидкие фазы, см. фазы, соприкасающиеся жидкие.
- Сорбция, водяных паров из тока воздуха неорганическими гелями, 299, Е. В. Алексеевский и Ф. Ю. Рачинский; — и химические процессы, 934, И. Путилова.
- Состав, химический растворов, 500, Е. И. Ахумов и М. П. Головков.
- Состояния агрегатные, исследования, 843, 1445, Е. И. Ахумов.
- Спектральный анализ, см. анализ спектральный.
- Спектрофотометрическое определение, см. определение, спектрометрическое.
- Спектры поглощения растворов иода, 1833, А. В. Памфилов и Р. В. Тейс.
- Спирт, амиловый, определение, 1324, М. В. Алексеева; — бутиловый вторичный, конденсация с бензолом, 765, И. Цукерваник и К. Токарева; — бутиловый вторичный, конденсация с фенолом, 769, И. Цукерваник и З. Назарова; — бутиловый, определение, 1324, М. В. Алексеева; — изопропиловый, конденсация с аниолом, 769, И. Цукерваник и З. Назарова; — изопропиловый, конденсация с бензолом, 764, реакция с хлористым алюминием, 765, конденсация с толуолом, 765, И. Цукерваник и К. Токарева; — изопропиловый, конденсация с бензолом, 120, И. Цукерваник; — метиловый, система с сероуглеродом, теплота испарения, 1645, С. И. Чербов; — этиловый, дегидратация смешанными катализаторами, 307, З. Е. Косолапов; — этиловый, дегидрогенизация в присутствии соединений рения, 1061, С. Б. Анисимов, В. М. Крашенинникова и М. С. Платонов.
- Спирты, конденсация с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия, 117, — третичные алифатические, конденсация с бензолом и толуолом, 117, И. Цукерваник; — реакция с фурфуролом, 256, В. В. Челинцев и Е. К. Никитина; — конденсация с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия, 764, И. Цукерваник и К. Токарев; — комплексы с непердельными органическими соединениями, активность водорода, 1233, Б. В. Тронеv и Л. П. Кулев; — механизм контактного превращения в двуэтиленовые



- углеводороды по способу С. В. Лебедева, 1772, Ю. А. Горин и О. М. Неймарк.
- Сплав, железо—никкель, электролитическое покрытие, 30, Д. Степанов, Ф. Маршак и Е. Белякова.
- Сплавы, образование в гальванических элементах, 327, В. А. Плотников и Д. П. Зосимович; — алюминия, определение в них кремния, 1130, Ю. А. Клячко; — алюминиево-кремниевые, их модифицирование, 1299, Ю. А. Клячко.
- Strithum maritimum, эфирное масло, исследование, 1185, Г. А. Певцов.
- Стехиометрия, при окислении озонном растворов сернистого газа в воде, 149, С. С. Васильев, М. В. Фролов, Л. И. Каштанов и Т. Л. Касторская; — трехвалентного мышьяка, 1402, Г. Камай.
- Стирол, взаимодействие с хлорнитратом, 1398, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.
- Стиролы замещенные, способность к полимеризации в зависимости от строения, 555, получение, 560, П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина.
- Строение химическое, зависимость взрывчатых свойств, 173, В. М. Плещ.
- Сульфирование, нафталина и его производных, 653, В. Н. Уфимцев.
- Сульфокамфорная кислота, см. кислота, сульфокамфорная.
- Сульфокислоты, 2,2'-диокси-1,1'-динафтали, оптическая деятельность, 950, И. С. Иоффе и И. В. Грачев.
- Сурик, микрография, 100, К. Э. Краузе и Е. Н. Рослякова.
- Сурьма, пятихлористая, хлорирование изомеров гексана и октана, 422, Б. Л. Молдавский и Р. Е. Лившиц; — соединения органические, арилирование ртутно-органических гидроксидов, 1171, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- Талий, определение в органических соединениях, 371, органические соединения, исследование, 371, 373, — хлористый, взаимодействие с диазосоединениями, 373, хлористый, и хлористый фенилдиазоний, 375, и хлористый метатолилдиазоний, 375, и хлористый паратолилдиазоний, 375, и хлористый пара-этоксифенилдиазоний, 375, и хлористый паранитрофенилдиазоний, 376, и хлористый мета-нитрофенилдиазоний, 376, и хлористый орто-нитрофенилдиазоний, 376, и хлористый  $\alpha$ -нафтилдиазоний, 376, С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников; — органические соединения, исследование, 1455, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева; — синтез органических соединений с заместителями в ароматическом радикале, 1455, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Температура, нижняя критическая двойных жидких систем, 161, Р. Мерцлин; — расслаивания критическая верхняя, гомогенизация аминов некоторых водноаминовых систем, 904, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — замерзания воды, влияние посторонней твердой фазы, 1273, 1441, А. В. Раковский, Д. Н. Тарасенкова и А. В. Командин.
- Температуры, критические двойных смесей, 1073, Р. В. Мерцлин.
- Теория эмиссионно-волновая периодических реакций, 943, Ф. М. Шемякин.
- Теплота испарения в системе сероуглерод—метилловый спирт, 1645, С. И. Чербов.
- Теплоты адсорбции паров и тока воздуха на активном угле, 197, П. К. Мигаль.
- Терпен, полученный дегидратацией линалоола, 977, 979, присоединение  $\alpha$ -нафтохинона, 979, дегидрирование продукта присоединения нафтохинона, 979, окисление дегидрированного продукта, 979, д. маленового ангидрида, 980, озонирование продукта присоединения маленового ангидрида, 980, Б. А. Арбузов и В. С. Абрамов.
- Термический крекинг, см. крекинг, термический.
- Термическая полимеризация, см. полимеризация, термическая.
- Термические превращения, см. превращения, термические.
- Тетрабромнафталины, получение, 95, д. магния, 98, Ю. С. Залькинд и З. Стецуро.
- Тетрагидрохинолин - 2 - карбоновая кислота, получение, 1183, соли, 1184, разложение, 1184, Н. И. Пutoхин.
- Тетрагидрохинолин, получение, 1184, Н. И. Пutoхин.
- Тетраметил-олово, получение, 281, 284, иодирование, 285, С. Н. Наумов и З. М. Манушкин.
- Тетраметилстаннан, д. бромного олова, 213, д. метилтрибромстаннана, 214, К. А. Кочешков.
- 2,6-2',6'-тетраокси-1,1'-динафтил, получение, 881, 884, свойства, 881, окисление, 882, И. С. Иоффе и С. И. Кузнецов.
- Тетра-орто-толил-станнан, получение, 1162, д. хлорного олова, 1164, К. А. Кочешков и М. М. Над

- этра-пара-толилстаннан, получение, 1101, д. хлорного олова, 1163, К. А. Кочешков и М. М. Надь.
- этра-н. пропи-л-станнан, д. хлорного олова, 214, д. бромного олова, 214, К. А. Кочешков.
- этрафенил-олово, реакция с фениларсином, 58, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- этрафенилсвинец, реакция с фениларсином, 57, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- этраэтилолово, реакция с фениларсином, 58, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- этраэтилсвинец, реакция с фениларсином, 57, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- этраэтилстаннан, д. хлорного олова, 213, д. бромного олова, 213, К. А. Кочешков.
- техника гидрогенизации, 795, А. С. Гинзберг.
- тиоальдегиды, д. галоидалкилов, 622, М. С. Платонов и С. Б. Анисимов.
- тиобарбитуровые кислоты, N,N-двузамещенные, синтез, 1460, Н. В. Кошкин.
- тиокетоны жирного ряда, 388, А. Е. Кретов и Я. Ф. Комиссаров.
- тиоуксусный эфир, см. эфир, тиоуксусный.
- итан, исследования, 605, двуокись, хлорирование, 605, А. В. Памфилов, А. С. Худяков и Е. Г. Штандель; — калориметрическое определение галловой кислотой, 491, Ф. М. Шемякин и А. Неумолова; — исследование его соединений, 1629, Е. Г. Штандель.
- итаномангнетитовый концентрат, разложение разбавленной серной кислотой, 1629, Е. Г. Штандель.
- итрование, кислот и щелочей с применением биметаллических электродов, 519, Ю. А. Болтунов и М. А. Ворсина; — точное, 779, Р. К. Гольц.
- итрованный раствор, см. раствор, титрованный.
- олидин, открытие в присутствии бензидина, 1754, Л. Кульберг.
- олидиазоний, хлористый метат и пара, взаимодействие с хлористым таллием, 375, С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников.
- олилстаннановые кислоты, орто и пара, синтез, 1158, 1165, 1166, окисление, 1166, К. А. Кочешков и М. М. Надь.
- олилталийдихлорид, пара, получение, 1789, Н. Н. Мельников и Г. Н. Грачева.
- олилттрихлорстаннан, орто, д. хлорного олова, 1164, д.  $\text{HgCl}_2$ , 1165, пара, получение, 1163, 1164, комплекс с пиридином, 1165, К. А. Кочешков и М. М. Надь.
- То-лу-идин, орто, роданирование, 1609, С. А. Забоев и Н. А. Кудрявцев.
- То-лу-ол, конденсация с третичными алифатическими спиртами, 117, конденсация с амилгидратом, 119, конденсация с триметилкарбинолом, 120, И. Цукерваник; — электрохимическое окисление в эфирно-водном растворе фосфорной кислоты, 378, В. А. Плотников, И. Л. Кацнельсон и С. Г. Фридман; — конденсация с изопропиловым спиртом, 765, И. Цукерваник и К. Токарева; — нитрование, 552, П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев.
- То-лу-олсульфамид, орто, механизм окисления в сахарин, 920, Ю. Ю. Магидсон и И. Г. Зильберг.
- Тре-гер, влияние на адсорбционную активность угля, 294, Е. В. Алексеевский и Т. Г. Плаченев.
- Тре-ние, внутреннее в системе расплавленных солей  $\text{KCl-MgCl}_2$ , 625, С. Карпачев и А. Стромберг; — двойных систем в критических зонах, 899, Р. В. Мерцлин; — S-образные кривые, 996, М. Усанович; — в системе хлор-сера, 1066, В. А. Мазель; — в системе расплавленных солей  $\text{KCl-LiCl}$ , 1517, С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг и В. Н. Подчайнова.
- Тре-тич-но-амилфенилкарбинол, дегидратация, 1679, А. Е. Фаворский и П. А. Тихомолов.
- Тре-тич-но-амилфенилкетон, получение, 1681, восстановление, 1682, А. Е. Фаворский и П. А. Тихомолов.
- Тре-тич-но-бутилацетилден, окисление перманганатом, 876, В. Н. Крестинский и М. К. Келбовская.
- Тре-тич-но-бутилэтилен, д. фторидина, 1861, С. В. Лебедев и Н. А. Кудрявцев.
- Тре-тич-ные арсины, см. арсины, третичные.
- Тре-х-вал-ент-ный мышьяк, см. мышьяк, трехвалентный.
- Три-метил-арсин, получение производных, 724, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година.
- Три-фенил-арсин, получение производных, 726, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година.
- Три-метил-бромстаннан, д. на метилтрибромстаннан, 215, К. А. Кочешков.
- Три-метил-карбинол, взаимодействие с хлористым алюминием, 119, конденсация с бензолом, 119, конденсация с толуолом, 120, И. Цукерваник; — конденсация с фенолом, 768, И. Цукерваник и З. Назарова.
- 2, 4, 6-три-метил-пиридин, см. 3-коллидин.



- Триметиленхлорбромид, д. на  $\alpha$ -аминопиридин, 1586, С. М. Шерлин и В. С. Величкин.
- Триметилэтил-олово, получение, 285, С. Н. Наумов и З. М. Манулкин.
- Триэтиламин, система с водой и  $\text{KCl}$ , расслаиваемость, 774, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — и вода, расслаивающаяся система, 889, Р. В. Мерцлин.
- Триэтилхлорстанный, д. хлорного олова, 215, К. А. Кочешков.
- Триэтилбромстанный, д. бромного олова, 215, К. А. Кочешков.
- Тройная система, см. система, тройная.
- Тяжелый шпат, см. шпат, тяжелый.
- Удельный вес, см. вес, удельный.
- Угледород  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ , полученный при дегидратации пропилборнилового спирта, 245, гидрирование, 245, этерификация, 248, нитрозирование, 247, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- Угледород  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ , полученный при гидрировании угледорода  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ , продукта дегидратации пропилборнилового спирта, 245, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- Угледороды, изучение пирогенетических реакций уплотнения, 343, 356, 382, М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина; — изомеризация, 422, Б. Л. Молдавский и С. Л. Лившиц; — титрование двуокисью азота, 549, П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев; — изомеризация, 1791, Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская и С. Е. Лившиц; — содержащие в молекуле третично-бутиловый радикал, д. силикатов, 1859, С. В. Лебедев и Н. А. Кудрявцев; — ацетиленовые, окисление перманганатом, 871, В. Н. Крестинский и М. К. Келбовская; — алленовые, изомеризация силикатами, 48, Я. М. Слободин; — ароматические, конденсация со спиртами в присутствии хлористого алюминия, 764, И. Цукерваник и К. Токарева; — ароматические, конденсация со спиртами в присутствии хлористого алюминия, 117, И. Цукерваник; — двуэтиленовые, получение из спиртов, 1772, Ю. А. Горин и О. М. Неймарк; — непредельные, взаимодействия с соединениями галоидов, 1390, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг; — непредельные, кинетика и механизм превращений, 848, В. Г. Моор, Н. В. Стригалева и Л. В. Шляева; — ряда  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}$ , атомные равновесия в частицах, 1016, Е. Ф. Зеберг.
- Углекислый барий, см. барий, углекислый.
- Углекислый никкель, см. никкель, углекислый.
- Уголь, активный, адсорбция паров и тока воздуха, 197, П. К. Мигаль; — влияние трегера на адсорбционную способность, 294, влияние физических и химических факторов на активность, 294, Е. В. Алексеевский и Т. Г. Плаченев; — активированный, окисление галогенидов щелочных металлов молекулярным кислородом, 1543, В. А. Пьянков.
- Угольный ангидрид и натрий амид, д. на дибромбутан, 1671, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач.
- Уксусная кислота, см. кислота, уксусная.
- Ультрафиолетовые лучи, см. лучи, ультрафиолетовые.
- Уплотнение, угледородов, изучение пирогенетических реакций, 346, 356, 382, этилена, 343, М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина.
- Упругость, пара  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{AgCl}$ , 830, Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожемяков; — пара металлческих соединений, методы определения, 924, Д. Н. Тарасенков, А. Н. Григорович и А. В. Богословская; — пара насыщенных растворов и гидратов хлористого магния, 1240, Н. В. Кондырев и Г. В. Березовский; — пара бинарных смесей  $\text{PbCl}_2 + \text{AgCl}$ , 1687, Д. Н. Тарасенков и А. В. Богословская; — насыщенного пара некоторых веществ, 1399, В. А. Киреев и А. А. Попов.
- Уран, коллоиды, изучение, 638, С. И. Дьячковский и М. Ф. Иванова.
- Устойчивость, комплексных аммиаков, 169, Бинайендра Нат Сен; — титрованного раствора роданистого калия, 602, Е. Н. Таран.
- Фаза, твердая, посторонняя, влияние на температуру замерзания воды и слабых водных растворов, 1273, 1441, А. В. Раковский, Д. Н. Тарасенков и А. В. Командин; — газовая, окисление бензола, 1620, В. В. Пигулевский и Е. Я. Яржемская.
- Фазы, жидкие соприкасающиеся, распределение предельных одноосновных жирных кислот, 319, Н. А. Колосовский, А. Бектуров и Ф. С. Куликов; — соприкасающиеся жидкие, центры схождения кривых распределения, 1045, Н. А. Колосовский.
- 4-фениламино-1,2-нафтохинон-6-сульфоокислота, 23, соли, 23, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.
- 4-фениламино-1,2-нафтохинон-7-сульфоокислота, получение, 27, С. В. Богданов и И. И. Левкоев.

- Фениларсин, реакция с органическими соединениями ртути, свинца и олова, 53, реакция с фенилмеркурхлоридом, 55, с дифенилртутью, 56, с дифенилдихлорсвинцом, 56, с дифенилдиодсвинцом, 57, с тетрафенилсвинцом, 57, с тетраэтилсвинцом, 57, с тетрафенилоловом, 58, с тетраэтилоловом, 58, с дифенилдиэтилдихлороловом, 59, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- Фениларсиноксид, получение при взаимодействии фениларсина с фенилмеркурхлоридом, 56, получение при взаимодействии фениларсина с дифенилртутью, 56, получение при взаимодействии фениларсина с дифенилдиодсвинцом, 57, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- Фенилацетилен, окисление перманганатом, 874, В. Н. Крестинский и М. К. Келбовская; — гидрогенизация, 1430, С. В. Лебедев, А. И. Гуляева и А. А. Васильев.
- Фенилбутанол, синтез, 515, бензойный эфир, 516, С. П. Лагерев.
- Фенилгидразин, вода и пиридин, 907, — вода и бензиламин, 908, — вода и анилин, 915, гомогенизация систем, Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев; — окисление его галогидоводородных солей в присутствии солей меди, 1024, взаимодействие с хлорной медью в солянокислой среде, 1026, взаимодействие с монохлористой медью в солянокислой среде, 1027; — фтористоводородный, взаимодействие с фтористой медью, 1027, А. П. Брукер и Л. З. Соборовский.
- Фенилдиазоний, хлористый, взаимодействие с хлористым таллием, 375, разложение комплекса, 377, С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников.
- Фенилдихлорарсин, д. хлористого ацетила, 1357, д. хлорангидрида хлоруксусной кислоты, 1356, М. С. Малиновский.
- Фенилмеркурхлорид, реакция с фениларсином, 55, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- Фенилметанитрофенилртуть, получение, 1174, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- Фенил-2-метил-2-пентен-2, получение при дигидратации третичнофенилкарбинола, 1683, озонирование, 1683, А. Е. Фаворский и П. А. Тихомолов.
- Фенил- $\alpha$ -нафтиламин, получение при взаимодействии  $\alpha$ -нитронафталина и магнийбромбензола, 1492, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Фенил-пара-нитрофенилртуть, получение, 1174, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- Фенил-пара-толиламин, получение при взаимодействии нитробензола с магний-пара-бромтололом, 1493, Д. Н. Курсанов и П. А. Солодков.
- Фенил, радикал, реакции перехода в металлоорганических соединениях, 361, Г. А. Разуваев и М. М. Котон.
- Фенилталлийдибромид, получение, 1788, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Фенилтретичноамилкетон, изомеризация в несимм. метилэтилфенилацетон при нагревании с хлористым цинком, 1733, А. Е. Фаворский и Д. И. Розанов.
- Фенилтретичнобутилкетон, изомеризация в несимм. диметилфенилацетон при нагревании с хлористым цинком, 1732, А. Е. Фаворский и Т. Е. Залеская.
- Фенилуксусная кислота, см. кислота, фенилуксусная.
- Фенилциклогексилкетон, превращения при нагревании с хлористым цинком, 1735, А. Е. Фаворский и Г. В. Челинцев.
- Фенилциклогексил, получение, 1735, А. Е. Фаворский и Г. В. Челинцев.
- 9-феноксиакридин, получение, 1576, 1577, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- Фенол, конденсация с амиленгидратом, 468, с триметилкарбинолом, 768, со вторичным бутиловым спиртом, 769, И. Цукерваник и З. Назарова; — система с водой и муравьиной кислотой, равновесие и поверхностные явления, 848, В. И. Нестерова, Н. Н. Петин и К. В. Топчиева; — аллильные эфиры, меркурирование, 1271, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Шацкая; — роданирование, 1610, С. А. Забоев и Н. А. Кудрявцев.
- Фенолы, новый метод алкилирования, 767, И. Цукерваник и З. Назарова; — производные аллильных эфиров, меркурированных в ядро, 1268, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Шацкая; — окрашивание с азотистой кислотой, 1279, М. С. Малиновский; — комплексы с аминами, 1566, Л. П. Кулев.
- Физико-химический анализ, см. анализ, физико-химический.
- Физико-химическая природа двойных жидких систем с нижней критической температурой, 161, Р. В. Мерцлин.
- Физико-химические свойства фракций желатины, 232, И. Н. Путилова и С. М. Липатов.
- Флоридин, изомеризация метилаллона, 50, Я. М. Слободин; — полимери-



- зация изобутилена при низких температурах, 1595, 1598, 1599, 1604, С. В. Лебедев и Ю. А. Боргман.
- Формальдегид, конденсация с ацетоном, примененіе фурфурилиденовой пробы, 265, В. В. Челинцев и М. Н. Тиличенко; — каталитическое влияние сахаров на его конденсацию, 1349, А. Кузин; — синтез сахаров, 1573, А. Кузин.
- Формил- $\alpha'$ -аминоанабазин, получение, 1295, пикрат, 1296, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- Фосген, конденсация с этиленом, 535, А. Л. Клебанский и К. К. Чавычалова.
- Фосфор, окисление водой в присутствии щелочи при высокой температуре и давлении, 609, В. Н. Ипатьев и П. В. Усачев; — пентисернистый, д. на кетоны жирного ряда, 388, д. на метилэтилкетон, 389, д. на диэтилкетон, 390, д. на дипропилкетон, 391, А. Е. Кретов и Я. Ф. Комиссаров.
- Фосфористый водород и мышьяковистый водород, раздельное определение в воздухе, 1317, 1321, В. Г. Гуревич и Б. А. Рашкован.
- Фосфорная кислота, см. кислота, фосфорная.
- Фосфорновольфрамат калия, см. калий, фосфорновольфрамат.
- Фракции агар-агара, их взаимодействие, 1358, А. А. Морозов.
- Фтористая медь, см. медь, фтористая.
- Фтористоводородный фенилгидразин, см. фенилгидразин, фтористоводородный.
- Фтористый водород, см. водород, фтористый.
- Фтороплатинат калия, см. калий, фтороплатинат.
- Фурановые соединения, см. соединения, фурановые.
- 1-(фурфуриленаминометил)-ангидро-котарнин, получение, 1286, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- Фурфуриленмезитил-оксид, получение, 1643, П. П. Сурмин.
- Фурфуриленовая проба, см. проба, фурфуриленовая.
- Фурфурол, конденсация с ацетоном, 256, реакция со спиртами и олефинами, 257, 260, В. В. Челинцев и Е. К. Никитина; — конденсация с ацетоном, 1642, П. П. Сурмин.
- Химические процессы, см. процессы, химические.
- Химический состав, см. состав, химический.
- Химическое строение, см. строение, химическое.
- Химия титана, 605, А. В. Памфилов, А. С. Худяков и Е. Г. Штандель.
- Хинолиновые производные, см. производные, хинолиновые.
- Хлор, система с серой, внутреннее трение, 1066, В. А. Мазель.
- Хлоралкоксилрование олефинов действием хлора в присутствии спиртовой щелочи, 1348, М. В. Лихошерстов и А. А. Петров.
- $\alpha$ -хлоранабазин, получение, 1294, окисление 1294, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- $\alpha'$ -хлоранабазин, получение, 1294, окисление, 1294, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- Хлорангидрид хлоруксусной кислоты, д. на фенилдихлорарсин, 1357, В. С. Малиновский.
- 10-хлор-9-ацето-9:10-дигидрофенарсазин, д. иодистого метила, 512, В. С. Малиновский.
- Хлоргидрат феноксиакридина, 1577, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- Хлор, д. на олефины в присутствии спиртовой щелочи, 1348, М. В. Лихошерстов и А. А. Петров.
- 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазин, д. иодистого метила, 511, д. иодистого изоамила, 512, В. С. Малиновский.
- Хлорид натрия, см. натрий, хлорид.
- $\alpha$ -хлор- $\beta'$ -иодди-хлорпиридин, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.
- $\alpha$ -хлор- $\beta'$ -иодозопиридин, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.
- Хлорирование, изомеров гексана пятихлористой сурьмой, 422, изомеров октана пятихлористой сурьмой, 422, Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц; — двуокиси титана, 605, А. В. Памфилов, А. С. Худяков и Е. Г. Штандель.
- Хлористый алюминий, см. алюминий, хлористый; — аммоний, см. аммоний, хлористый; — ацетил, см. ацетил, хлористый; — водород, см. водород, хлористый; — кадмий, см. кадмий, хлористый; — калий, см. калий, хлористый; — литий, см. литий, хлористый; — никкель, см. никкель, хлористый; — палладий, см. палладий, хлористый.
- Хлористая ртуть, см. ртуть, хлористая.
- Хлористое серебро, см. серебро, хлористое.
- Хлористый свинец, см. свинец, хлористый; — таллий, см. таллий, хлористый; — цинк, см. цинк, хлористый.

- Хлормеркурфенол, орто, алли-  
лирование, 1270, А. Н. Несмеянов и  
Р. Х. Шацкая.
- 2-хлор-7-метоксиакридон, полу-  
чение, 699, Н. С. Дроздов и Н. С.  
Лезнова.
- 1'-хлор-7-метилазабазин, полу-  
чение, 1295, М. И. Кабачник и  
М. М. Кацнельсон.
- 4-хлор-4'-метоксидифениламин-  
2-карбоновая кислота, 698,  
Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.
- 2-хлор-7-метокси-9-(2',3'-диметил-  
1'-фенил-5-пиразолонил)-ами-  
ноакридин, получение, 1742,  
Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- 2-хлор-7-метокси-9-(параметок-  
сифенил)-аминоакридин,  
получение, 1741, Н. С. Дроздов и  
О. М. Чернцов.
- 2-хлор-7-метокси-9-(γ-пипериди-  
но-оксипропил)-аминоакри-  
дин, получение, 1734, Н. С. Дроз-  
дов и О. М. Чернцов.
- 2-хлор-7-метокси-9-фенокси-  
акридин, получение, 1580, хлор-  
гидрат, 1580, Н. С. Дроздов и О. М.  
Чернцов.
- Хлорная медь, см. медь, хлорная.
- Хлорнитрат, взаимодействие со  
стиролом, 1398, М. И. Ушаков.  
В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.
- Хлорное железо, см. железо, хлор-  
ное.
- Хлорное олово, см. олово, хлор-  
ное.
- γ-хлорпропионовая кислота,  
см. кислота β-хлорпропионовая.
- Хлорстеариновая кислота, см.  
кислота, хлорстеариновая.
- Хлоруксусная кислота, см.  
кислота, хлоруксусная.
- Хлоруксусные кислоты, см.  
кислоты, хлоруксусные.
- Хлоруксусноэтиловый эфир,  
см. эфир, хлоруксусноэтиловый.
- Хлорфеноксарсин, д. иодистого  
метила, 512, В. С. Малиновский.
- Хлорфенил-пара-бензил-ртуть,  
получение, 1175, Р. Х. Фрейдлина,  
А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- Хлорфенилталлийдидбромид,  
пара, синтез, 1457, С. С. Наметкин,  
Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- Хлорфенилталлийдихлорид,  
пара, синтез, 1457, получение, 1789,  
Н. Н. Мельников и Г. Н. Грачева.
- Хром, соли, взаимодействие с желати-  
ной, 862, С. И. Соколов и Р. А. Ду-  
лицкая.
- Цветные реакции, см. реакции,  
цветные.
- Цепной процесс, см. процесс, цеп-  
ной.
- Церий, колориметрическое определе-  
ние, 667, Ф. М. Шемякин и Т. В.  
Вашедченко.
- Цианистый водород, колори-  
метрическое определение в виде  
роданида, 35, колориметрическое  
определение пикриновой кислоты,  
36, нефелометрическое определение,  
37, Е. М. Иофинова-Гольдфейн и  
С. С. Гурвиц; — натрий, см. на-  
трий, цианистый.
- Циклические амины, см. амины,  
циклические.
- Циклобутиламин, окисление,  
1213, 1218, 1219, 1220, д. озона, 1220,  
каталитическое окисление, 1221, 1223,  
И. Я. Демьянов и З. И. Шуйкина.
- Циклогексан-1,4-дикарбоновая  
кислота, синтез, 1558, В. В. Фео-  
филактов и А. А. Иванов.
- Циклогексан, нитрование, 553,  
П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев.
- Циклогексан-1,1,4,4-тетракарбон-  
овая кислота, синтез, 1558,  
получение эфира, 1560, соли, 1560,  
декарбоксилирование, 1561, В. В.  
Феофилактов и А. А. Иванов.
- Циклогексен, взаимодействие с  
бромнитратом, 1390, М. И. Ушаков  
и В. О. Чистов.
- Циклогексенбромгидрин, син-  
тез азотнокислого эфира, 1389, 1390,  
М. И. Ушаков и В. О. Чистов; —  
получение бензойнокислого эфира,  
1393, мета-нитробензойнокислого  
эфира, 1394, уксуснокислого эфира,  
1395, пропионовокислого эфира,  
1395, маслянокислого эфира, 1395,  
изовалериановокислого эфира, 1396,  
М. И. Ушаков, В. О. Чистов и  
М. А. Шлосберг.
- Циклогексениодгидрин, полу-  
чение бензойнокислого эфира, 1393,  
мета-нитро-бензойнокислого эфира,  
1394, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и  
М. А. Шлосберг.
- Циклогексенхлоргидрин, полу-  
чение бензойнокислого эфира,  
1393, — получение азотнокислого  
эфира, 1398, М. И. Ушаков, В. О.  
Чистов и М. А. Шлосберг.
- Циклопропилмочевина, получе-  
ние, 1563, В. П. Гольмов.
- Циклотетраметилен-1,2-гекса-  
гидропиримидин, синтез, 1588,  
С. М. Шерлин и В. С. Величко.
- Цинк, хлористый, упругость пара, 830,  
Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожемя-  
ков; — д. на кетоны при нагревани-  
и, 1728, А. Е. Фаворский.
- Частицы, измерение размеров в  
коллоидном растворе, 529, Н. Н.  
Андреев.
- Четверная система, см. система,  
четверная.
- Число водородное, константа для



- жирных масел, 1168, А. С. Гинсберг и Н. Юрашевский; — константа для эфирных масел, 1252, А. С. Гинсберг и Е. Евдокимова.
- Шпат**, тяжелый, превращение в углекислый барий, 580, В. Н. Ипатьев и К. Фрейтаг.
- Щелочи**, титрование с применением биметаллических электродов, 519, Ю. А. Болтунов и М. А. Ворсина; — сернистые, восстановление нитротолуолов, 1762, И. М. Коган и А. И. Кизберг.
- Щелочные металлы**, см. металлы, щелочные.
- Элементы гальванические**, образование сплавов, 327, В. А. Плотников и Д. П. Зосимович.
- Электродвижущая сила**, см. сила, электродвижущая.
- Электрод поляризованный ртутный**, измерение емкости, 1077, П. П. Порфиоров.
- Электроды биметаллические**, применение к титрованию кислот и щелочей, 519, Ю. А. Болтунов и М. А. Ворсина.
- Электрокапиллярный метод**, см. метод, электрокапиллярный.
- Электролиз**, растворов солей меди, исследование катодных процессов, 121, О. К. Кудра; — хлорида натрия в жидком аммиаке, 334, Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев; — приложени-е законов кинетики, 413, С. А. Плетенева и В. Н. Розов; — нитрата натрия в жидком аммиаке, 1744, Е. И. Ахумов и И. А. Гончаров и Е. А. Езерова; — опиановой кислоты, 1817, В. М. Родионов, В. Н. Белов и В. В. Левченко.
- Электролитическое покрытие** сплавом железо—никель, 30, Д. Степанов, Ф. Маршак и Е. Белякова.
- Электролитическое серебро**, см. серебро, электролитическое.
- Электропроводность** в системе расплавленных солей  $KCl$  и  $MgCl_2$ , 189, С. Карпачев, А. Стромберг и О. Полторацкая; — растворов  $LiJ$ ,  $NaJ$ ,  $RbJ$  в жидком иоде, 392, В. А. Плотников, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый; — системы: серная кислота—нитробензол, 701, М. Усанович, Г. Козымина и А. Тартаковская; — системы: серная кислота—уксусная кислота, 712, М. Усанович и А. Наумова; — расплавленной соли  $NH_4Ag(NO_3)_2$  и ее концентрированных растворов, 799, М. С. Сканиви-Григорьева и Э. Б. Штернин; — в системе расплавленных солей  $KCl$ — $LiCl$ , 1517, С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг и В. Н. Подчаева.
- Электросинтез ароматических карбоновых кислот**, 1816, В. М. Родионов, В. Н. Белов и В. В. Левченко.
- Электрохимические исследования**, см. исследования, электрохимические.
- Электрохимическое окисление**, см. окисление, электрохимическое.
- Эмиссионно-волновая теория**, см. теория, эмиссионно-волновая.
- Этанол**, дегидрогенизация, 1611, каталлизаторы, 1616, Б. Н. Долгов, и М. М. Котон и С. Ш. Лельчук.
- Этилацетат**, синтез через дегидрогенизацию этанола, 1611, Б. Н. Долгов, М. М. Котон и С. Ш. Лельчук.
- Этилацетиленкарбоновая кислота**, получение, 1671, 1678, соли 1672, д. бромистого водорода, 1673, геометрические изомеры, 1678, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач; — получение изомеризацией метилаллена, 50, Я. М. Слободин.
- 10-этил-9:10-дигидрофенарсазин**, присоединение хлоруксусно-этилового эфира, 977, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и С. Е. Аркина.
- Этиленбромгидрин**, получение уксуснокислого эфира, 1396, азотно-кислого эфира, 1397, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.
- Этилен**, кинетика полимеризации и распад, 343, М. В. Краузе, М. С. Несмеянов и Е. А. Соскина; — определение растворимости в некоторых растворителях при температурах от  $-20^\circ$  до  $+40^\circ$  при давлениях ниже одной атмосферы, 444, В. А. Киреев, С. И. Каплан и М. Н. Романчук; — конденсация с фосгеном, 535, А. Л. Клебанский и К. К. Чавычалова; — полимеризация под давлением в присутствии фосфорной кислоты, 1407, В. Н. Ипатьев и Pines.
- Этилиденмолочная кислота**, см. кислота, этилиденмолочная.
- Этил иодистый**, д. на 10-хлор-9:10-дегидрофенарсазин, 512, д. на оксид 9:10-дегидрофенарсазина, 513, В. С. Малиновский; — д. на тиоуксусный эфир, 624, М. С. Платонов и С. Б. Анисимов.
- Этил н-пропил-пара-карбоксифенил-арсиноксид**, получение 1404, солянокислая соль, 1404, Г. Камай.
- Этил-н-пропил-пара-карбоксифенил-арсинсульфид**, получение, 1405, Г. Камай.
- Этиловый спирт**, см. спирт, этиловый.
- Этилаллилдибромид**, получе-

ние, 1788, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

Этилаллийдихлорид, получение, 1788, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

Этилфенилкетон, превращения при нагревании в присутствии хлористого цинка, 1731, А. Е. Фаворский и Т. Е. Залесская.

Этилфенилтруть, получение, 1173, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.

Токсифенилдиазоний, хлористый пара, взаимодействие с хлористым таллием, 375, С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников.

Фир, азотнокислый циклогексен-бром-гидрина, синтез, 1389, М. И. Ушаков и В. О. Чистов; — азотнокислый циклогексен-хлор-гидрина, получение, 1398; азотнокислый этиленбром-гидрина, получение, 1397, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг; — бензойнокислый пропиленбромгидрина, получение, 1397; циклогексен-бром-гидрина, получение, 1393, циклогексен-иод-гидрина, получение, 1393, циклогексен-хлор-гидрина, получение, 1393, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг; — диметилловый пиридил-2,6-диуксусной кислоты, получение, 1706, М. П. Опарина; — диэтиловый азелаиновой кислоты, 1512, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцова; — изоамиловый ортованадиевый кислоты, получение, 960, А. В. Кирсанов и Т. В. Сазонова; — изовалериановокислый циклогексен-бром-гидрина, получение, 1396, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг; — коричноэтиловый, каталитическое гидрирование под давлением, 517, С. П. Лагереv; — магниймалоновый, конденсация с бромистым этиленом, 1559, В. В. Феофилактоv и А. А. Иванов; — малоновый, д. на дифенилтиомочевину, 1466, Н. В. Кошкин; — маслянокислый циклогексен-бром-гидрина, получение, 1395, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг; — мета-нитро-бензойнокислый циклогексен-бром-гидрина, получение, 1394, циклогексен-иод-гидрина, получение, 1394, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг; — метиловый изонитропиридил-2-уксусной кислоты, получение, 1704; — метиловый N-метил-пиридил-2-уксусной кислоты, получение, 1703, пикрат, 1703, метилирование, 1704, бензоилирование, 1705, М. П. Опарина; — метиловый нонен-1-диин-3,5-карбоновой кислоты, выделение

из эфирного масла *Lachnophyllum gossypinum*, 1197, доказательство строения, 1199, д. окислителей, 1201, каталитическое восстановление, 1202, В. В. Вильямс, В. С. Смирнов и В. П. Гольмов; — метиловый пиперидил-2-уксусной кислоты, получение, 1702, М. П. Опарина; — пропионово-кислый циклогексен-бром-гидрина, 1395, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг; — сложный моно-изотиоугольной кислоты и пинакона, получение, свойства, 1193, В. А. Фомин; — тиоуксусный, д. на иодистый метил и иодистый этил, 624, М. С. Платонов и С. Б. Анисимов; — уксуснокислый винилциклогексенкарбинола, получение, 1697, бромирование, 1697, С. Н. Данилов и С. М. Ризов; — уксуснокислый диоксициклогексильацетилена, получение, 1724, Ю. С. Залькинд и М. Сверчкова; — уксуснокислый пропиленбромгидрина, получение, 1397, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг; — уксуснокислый пропилизоборнеола, 246, омыление, 145, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин; — уксуснокислый циклогексен-бром-гидрина, получение, 1395, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг; — хлоруксусно-этиловый, присоединение к 10-метил-9:10-дигидрофенарсасину, 577, присоединение к 10-этил-9:10-дигидрофенарсасину, 577, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и С. Е. Аркина; — этиловый 10-диэтиламиноундекановой кислоты, получение, 1515, — 11-диэтиламиноундекановой кислоты, получение, 1514, 11-бромундекановой кислоты, получение, 1514, 10-бромундекановой кислоты, получение, 1515, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов; — этиловый циклогексен-1,1,4,4-тетракарбоновой кислоты, получение, 1559, омыление, 1580, В. В. Феофилактоv и А. А. Иванов.

Эфирное масло, см. масло, эфирное.

Эфиры аллильные фенола, меркурирование, 1268, 1270, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Шацкая; — сложные, д. галлоидакилов, 666, М. С. Платонов и С. Б. Анисимов.

Эффект краевой при растворении магния в водных растворах органических кислот, 1690, Я. В. Дурдин и А. М. Маркевич.

Явления поверхностные в системе вода—муравьиная кислота—фенол, 848, В. И. Нестерова, Н. Н. Петин и К. В. Топчиева.



# УКАЗАТЕЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ЭМПИРИЧЕСКИМ ФОРМУЛАМ

## Группа Са

### 1. III.

$\text{CH}_3\text{Br}_2\text{Tl}$  Метил-таллий-дибромид, синтез, 1787, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

## Группа С<sub>2</sub>

### 2. III.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Tl}$  Этил-таллий-дихлорид, получение, 1788, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{Tl}$  Этил-таллий-дибромид, получение, 1788, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

### 2. IV.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{NBr}$  Эфир азотнокислый этиленбромгидрина, получение, 1397, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.

## Группа С<sub>3</sub>

### 4. III.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$  Нитрозо-циклопропил-мочевина, д. едкого кали, 1562, получение, 1564, В. П. Гольмов.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$  Эфир уксуснокислый этиленбромгидрина, получение, 1397, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_2$  Циклопропил-мочевина, получение, 1563, В. П. Гольмов.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClTi}$  Диэтил-таллий-хлорид, получение, 1789, Н. Н. Мельников Г. П. Грачева.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BrTi}$  Диэтил-таллий-бромид, получение, 1709, Н. Н. Мельников Г. П. Грачева.

## Группа С<sub>5</sub>

### 5. II.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$  Этилацетиленкарбоновая кислота, получение, 1671, 1678, соли, 1672, д. бромистого водорода, 1673, геометрические изомеры, 1678, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач.

### 5. III.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$   $\alpha$ -бром- $\alpha$ ,  $\beta$ -пептиновые кислоты, синтез, 1673, 1677, соли, 1678, отщепление бромистого водорода, 1678, А. Е. Фаворский и В. О. Мохнач.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}$  Эфир уксуснокислый пропиленбромгидрина, получение, 1397, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{Tl}$  Изоамил-таллий-дихлорид, получение, 1788, Н. Н. Мельников Г. П. Грачева.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{Tl}$  Изоамил-таллий-дибромид, получение, 1788, Н. Н. Мельников Г. П. Грачева.

### 5. IV.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl}_2\text{J}$   $\alpha$ -хлор- $\beta''$ -иоддихлорпиридин, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.

$\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{J}$   $\alpha$ -амино- $\beta'$ -иод-дихлоридпиридин, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.

## 5. V.

$\text{H}_3\text{ONClJ}$   $\gamma$ -хлор- $\beta'$ -иодозопиридин, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.

Группа С<sub>6</sub>

## 6. III.

$\text{H}_5\text{OAs}$  Фениларсиноксид, получение при взаимодействии фениларсина с фенилртутихлоридом, 56, получение при взаимодействии фениларсина с дифенилртутью, 56, получение при взаимодействии фениларсина с дифенилдиодсвинцом, 57, А. Н. Несмеянов и Р. З. Фрейдлина.

$\text{H}_4\text{Cl}_3\text{TI}$  Хлор-фенил-таллий-дихлорид, пара, синтез, 1457, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева; 1789, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

$\text{H}_4\text{Br}_3\text{TI}$  Бром-фенил-таллий-дибромид, пара, синтез, 1456, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

$\text{H}_5\text{Br}_2\text{TI}$  Фенил-таллий-дибромид, получение, 1788, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

## 6. IV.

$\text{H}_4\text{ClBr}_2\text{TI}$  Хлор-фенил-таллий-дибромид, пара, синтез, 1457, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

$\text{H}_4\text{Cl}_2\text{BrTI}$  Бром-фенил-таллий-дихлорид, пара, синтез, 1456, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева; 1789, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

$\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCI}$  Эфир азотнокислый циклогексен-хлоргидрина, получение, 1398, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.

$\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr}$  Эфир азотнокислый циклогексен-бромгидрина, синтез, 1389, М. И. Ушаков и В. О. Чистов.

## 6. V.

$\text{H}_5\text{ONCl}_2\text{J}$   $\alpha$ -метокси- $\beta'$ -иод-хлорид-пиридин, получение, 790, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.

Группа С<sub>7</sub>

## 7. II.

$\text{H}_8\text{Hg}$  Метил-фенил-ртуть, получение, 1175, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.

## 7. III.

$\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  Пиридил-2-уксусная кислота, синтез, 1699, 1701, аниlid, 1701, метиловый эфир, 1702, М. П. Опарина.

$\text{H}_7\text{Cl}_2\text{TI}$  Толил-таллий-дихлорид, пара, получение, 1789, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

$\text{H}_7\text{Br}_2\text{TI}$  Бензил-таллий-дибромид, синтез, 1457, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.

$\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  Эфир сложный моноизотиоугольной кислоты и пинакона, получение, свойства, 1192, В. А. Фомин.

## 7. IV.

$\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$   $\alpha$ -ацетаминo- $\beta$ -иодозопиридин, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.

## 7. V.

$\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{J}$   $\alpha$ -ацетаминo- $\beta$ -иод-дихлорид-пиридин, получение, 789, О. Ю. Магидсон и И. Б. Лосик.

Группа С<sub>8</sub>

## 8. II.

$\text{H}_{10}\text{Hg}$  Этил-фенил-ртуть, получение, 1173, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.



- $C_8H_{10}N_2$  1,2-дивинилен-(тетрагидро-1,4,5,6-пиримидин), синтез, 1587, пи-  
крат, 1587, С. М. Шерлин и В. С. Величко.  
 $C_8H_{16}N_2$  Цикло-тетраметилеи-1,2-гексагидропиридин, синтез, 1587,  
С. М. Шерлин и В. С. Величко.

## 8. III.

- $C_8H_9O_2N$  Эфир метиловый пиридил-2-уксусной кислоты, получение,  
1702, М. П. Опарина.  
 $C_8H_{13}O_2Br$  Эфир уксуснокислый циклогексен-бромгидрина, получе-  
ние, 1395, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг.  
 $C_8H_{15}O_2N$  Эфир метиловый пиперидил-уксусной кислоты, получение,  
1702, М. П. Опарина.

## 8. IV.

- $C_8H_8O_2NCl$  о-нитро-1-фенил-2-хлорэтан, получение, 1343, окисление, 1343,  
Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.  
 $C_8H_{13}O_7N_2V$  Ванадий антраниловокислый, получение, 961, А. В. Кирсанов и  
Т. В. Сазонова.

Группа  $C_9$ .

## 9. II.

- $C_9H_{11}N$  Тетрагидро-хинолин, получение, 1184, Н. И. Пutoхин.  
 $C_9H_{16}O$  Винил-циклогексил-карбинол, синтез, 1696, уксуснокислый эфир,  
1697, С. Н. Данилов и С. М. Ризов.

## 9. III.

- $C_9H_9O_4N$  Пиридил-2,6-диуксусная кислота, синтез, 1699, 1706, дианилид,  
1705, диметиловый эфир, 1706, М. П. Опарина.  
 $C_9H_{11}O_2N$  1) Винилиден-метиламин, синтез, 47, С. П. Макаров.  
 2) Эфир метиловый N-метил-пиридил-2-уксусной кислоты,  
1703, М. П. Опарина.  
 $C_9H_{12}BrAs$  Метил-этил-пара-бром-фенил-арсин, получение, 1402, Г. Ка-  
май.  
 $C_9H_{15}O_2Br$  Эфир пропионовокислый циклогексен-бромгидрина,  
1395, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг.  
 $C_9H_{17}O_2N$  Эфир метиловый N-метил-пиперидил-2-уксусной кислоты,  
получение, 1703, пикрат, 1703, метилирование, 1704, бензоилирование,  
1705, М. П. Опарина.

## 9. IV.

- $C_9H_8O_3NBr$  5-бромванилин-циангидрин, синтез, 46, С. П. Макаров.  
 $C_9H_8O_4NBr$  3-метокси-4-окси-5-бром-ω-нитростирол, синтез, 45, соли,  
45, С. П. Макаров.  
 $C_9H_{12}O_3NBr$  3-метокси-4-окси-5-бром-фенил-метил-аминокарбинол,  
синтез, 43, С. П. Макаров.

Группа  $C_{10}$ .

## 10. II.

- $C_{10}H_{12}O_8$  Циклогексан-1,1,4,4-тетра-карбоновая кислота, синтез,  
1558, получение эфира, 1559, омыление эфира 1560, соли, 1560, декарбокси-  
лирование, 1561, В. В. Феофилактов и А. А. Иванов.  
 $C_{10}H_{13}Br$  β-бром-бутил-бензол, синтез, 516, С. П. Лагерев.  
 $C_{10}H_{14}O$  β-фенил-бутанол, синтез, 515, бензойнокислый эфир, 516, С. П. Ла-  
герев.  
 $C_{10}H_{15}N_3$  1) α-аминоанабазин, получение, 1293, хлороплатинат, 1293, пикрат,  
1293, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.  
 2) α'-аминоанабазин, получение, 1293, ацетилирование, 1296, бензоили-  
рование, 1295, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.

## 10. III.

- $C_{10}H_7O_4N$  Дикетогидро-хинолин-карбоновая кислота, получение,  
1181, соли, 1181, 1182, полный этиловый эфир, 1182, восстановление, 1183,  
Н. И. Пutoхин.

- $\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  Тетрагидро-хинолин-2-карбоновая кислота, получение, 1183, соли, 1184, разложение, 1184, Н. И. Путохин.
- $\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$  Эфир бензойнокислый пропилен-бромгидрина, получение, 1397, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.
- $\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  (3-метокси-4-оксифенил)-метил-аминоацетонитрил, синтез, 47, С. П. Макаров.
- $\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$  1)  $\alpha$ -хлоранабазин, получение, 1294, окисление, 1294, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.  
2)  $\alpha'$ -хлоранабазин, получение, 1294, окисление, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- $\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$  Эфир маслянокислый циклогексен-бромгидрина, получение, 1395, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг.
- $\text{H}_2\text{NBBr}$  6-(N-диэтиламино)-гексилбромид, получение, 1509, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

## 10. IV.

- $\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$  Бромнитрат, соединение с пиридином:  $\text{BrNO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , синтез, 1389, М. И. Ушаков и В. О. Чистов.
- $\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$  (3-метокси-4-окси-6-бромфенил)-метил-аминоацетонитрил, синтез, 46, С. П. Макаров.
- $\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$  3-метокси-5-бром-1-метил-амино-хинометид, синтез, 44, д. нитрометана, 44, С. П. Макаров.

Группа  $\text{C}_{11}$ 

## 11. II.

- $\text{H}_{10}\text{Hg}$  Метил- $\alpha$ -нафтил-ртуть, получение, 1173, Р. Х. Фрейдлина, А. А. Коцешков и А. Н. Несмеянов.
- $\text{H}_{12}\text{O}_2$  Эфир метиловый нонен-1-диин-3,5-карбоновой кислоты, выделение из эфирного масла *Lachnophyllum gossypinum*, 1197, доказательство строения, 1199, 1201, каталитическое восстановление, 1202, В. В. Вильямс, В. С. Смирнов и В. П. Гольмов.
- $\text{H}_{18}\text{O}_2$  Эфир уксуснокислый винил-циклогексил-карбинола, получение, 1697, бромирование, 1697, С. Н. Данилов и С. М. Ризов.

## 11. III.

- $\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$  Эфир диметиловый пиридил-2,6-диуксусной кислоты, получение, 1706, М. П. Опарина.
- $\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$   $\alpha'$ -хлор-N-метил-анабазин, получение, 1295, М. И. Кабачник и М. М. Кацнельсон.
- $\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$  Эфир изо-валериановокислый циклогексен-бромгидрина, получение, 1396, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.
- $\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$  1,9-бромонирил-ацетат, получение, 1512, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- $\text{H}_{25}\text{ON}$  7-(диэтиламино)-гептанол, получение, 1511, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. Р. Рубцов.

Группа  $\text{C}_{12}$ 

## 12. I.

- $\text{H}_{16}$  Фенилциклогексил, получение, 1735, А. Е. Фаворский и Г. В. Челинцев.

## 12. II.

- $\text{H}_{10}\text{As}_2$  Арсенобензол, получение взаимодействием фениларсина с фенил-меркур-хлоридом, 56, окисление в фенил-арсиноксид, 56, получение взаимодействием фениларсина с дифенил-ртутью, 56, получение взаимодействием фениларсина с дифенил-диод-свинцом, 57, А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина.
- $\text{H}_{20}\text{O}$   $\beta$ -пропилкамфенилон, получение, 252; д. амида натрия, 253, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- $\text{H}_{24}\text{O}$  Пропил-борнеол, получение, 249, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.

## 12. III.

- $\text{H}_{17}\text{O}_2\text{As}$  Этил-н.-пропил-пара-карбоксифенил-арсиноксид, получение, 1404, солянокислая соль, 1404, Г. Камай.



- $C_{12}H_8Cl_3Ti$  Дихлор-дифенил-таллий-хлорид, пара, синтез, 1458, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- $C_{12}H_8Br_3Ti$  Дибромдифенил-таллий-бромид, пара, синтез, 1458, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- $C_{12}H_{10}ClTi$  Дифенил-таллий-хлорид, получение, 1790, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- $C_{12}H_{11}O_4N$  Изатин-N-уксусноэтиловый эфир, получение, 1180, 1181, д. метилата натрия, 1176, 1180, Н. И. Путохин.
- $C_{12}H_{24}NBr$  7-(диэтиламино)-гептил-бромид, получение, 1511, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- $C_{12}H_{25}O_2N$  1,6-(N-диэтиламино)-гексил-ацетат, получение, 1509, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

## 12. IV.

- $C_{13}H_8NClAs$  Карбазил-3-дихлорарсин, получение, 941, С. М. Шерлин и А. Я. Берлин.
- $C_{12}H_8Cl_2BrTi$  Дихлор-дифенил-таллий-бромид, пара, синтез, 1459, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- $C_{12}H_8ClBr_2Ti$  Дибромдифенил-таллий-хлорид, пара, синтез, 1457, С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.
- $C_{12}H_9O_2NHg$  1) Фенил-нитрофенил-ртуть, пара, получение, 1174, Р. Х. Фрейлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.  
2) Фенил-нитрофенил-ртуть, мета, получение, 1174, Р. Х. Фрейлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- $C_{12}H_{10}O_2NaAs$  Карбазил-3-арсиновая кислота, получение, 941, С. М. Шерлин и А. Я. Берлин.
- $C_{12}H_{10}O_3NaAs$  Карбазил-3-арсоновая кислота, получение, 940, С. М. Шерлин и А. Я. Берлин.
- $C_{12}H_{11}O_2SAs$  Этил-н-пропил-пара-карбокси-фенил-арсинсульфид, получение, 1405, Г. Камай.

## 13. I.

- $C_{13}H_{22}$  1)  $\beta$ -пропил-камфен, получение, 251, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.  
2) Углеводород  $C_{13}H_{22}$ , полученный при дегидратации пропил-борнилового спирта, 245, гидрирование, 245, этерификация, 246, нитрозирование, 247, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- $C_{13}H_{24}$  1) 4-пропил-камфан, получение, свойства, гидразон, 249, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.  
2) Углеводород  $C_{13}H_{24}$ , полученный при гидрировании углеводорода  $C_{13}H_{22}$ , продукта дегидратации пропилборнилового спирта, 245, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.

## 13. II.

- $C_{13}H_{10}N_2$  9-аминоакридин, дериваты, 1736, получение, 1737, И. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- $C_{13}H_{16}O$  Фенил-циклогексил-кетон, превращения при нагревании с хлористым цинком, 1735, А. Е. Фаворский и Г. В. Челинцев.
- $C_{13}H_{20}O_3$  Ангидрид пропил-камфорной кислоты, получение, свойства, 251, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- $C_{13}H_{22}O_4$  Пропил-камфорная кислота, получение, 250, соли, ангидрид, 251, опыты бромирования, 251, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.
- $C_{13}H_{22}N_2$   $\beta$ -диэтил-амино-этил-толуидин, пара, получение, 1287, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

## 13. III.

- $C_{13}H_{11}ClHg$  Хлор-фенил-бензил-ртуть, пара, получение, 1175, Р. Х. Фрейлина, А. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов.
- $C_{13}H_{12}ON_2$  Аниlid-пиридил-2-уксусной кислоты, получение, 1701, М. П. Опарина.
- $C_{13}H_{15}O_2Cl$  Эфир бензойнокислый циклогексен-хлоргидрина, получение, 1393, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.
- $C_{13}H_{15}O_2Br$  Эфир бензойнокислый циклогексен-бромгидрина, получение, 1393, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.
- $C_{13}H_{15}O_2J$  Эфир бензойнокислый циклогексен-иодгидрина, получение, 1393, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг.

- $I_{18}O_3N_2$  Амино-метил-ангидрокотарнин, получение, 1282, свойства, 1282, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.  
 $I_{28}NBr$  9 диэтил-амино-ионил-бромид-бромгидрат, 1513, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцова.

## 13. IV.

- $I_{14}O_4NBr$  Эфир мета-нитробензойноокислый циклогексен-бром-гидрина, получение, 1394, М. И. Ушакова В. О. Чистов и А. М. Шлосберг.  
 $I_{14}O_4NJ$  Эфир мета-нитробензойноокислый циклогексен-иод-гидрина, получение, 1394, М. И. Ушаков, В. О. Чистов и А. М. Шлосберг.  
 $I_{20}O_2JAs$  Иодистый - метил - этил - н. - пропи - пара - карбоксифе-нил-арсоний, получение, 1405, Г. Камай.

Группа  $C_{14}$ 

## 14. II.

- $I_{12}O_3$  2,4-диацетил-1-нафтол, синтез, 990, П. Е. Попов  
 $I_{22}O_2$  Ди-1-оксициклогексил-ацетилен, получение, 1723, уксусно-кислый эфир, 1724, Ю. С. Залькинд и М. Сверчкова; гидрирование, 1725, Ю. С. Залькинд и А. Костюченко.  
 $I_{24}O_2$  Ди-1-оксициклогексил-этилен, симм., получение гидрирова-нием диоксидциклогексил-ацетилена, 1726, окисление, 1727, Ю. С. Залькинд и Л. Костюченко.

## 14. III.

- $I_{11}O_5V$  Ванадий бензойноокислый, получение, 960, А. В. Кирсанов и Т. В. Сазонова.  
 $I_{11}O_7V$  Ванадий салициловокислый, получение, 901, А. В. Кирсанов и Т. В. Сазонова.  
 $I_{12}ON_2$  2-метокси-9-акридин, получение, 1738, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.  
 $I_{12}O_5N_2$  5-нитро-2-метокси - дифенил - амин-2-карбоновая кис-лота, получение, 697, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.  
 $I_{10}O_2N$  Нигро-1,2-дифенил-этан, пара, получение, 1346, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.  
 $I_{14}O_8N_7$  N-( $\beta$ -оксиэтил)-анилин, получение, 1713, д. натрия, 1714, дибен-зоат, 1714, о-бензоат, 1715, П. П. Шорыгин и В. Н. Белов.  
 $I_{14}Cl_2Sn$  1) Ди-толин-дихлор-станнан, орто, получение, 1162, К. А. Кочеш-ков и М. М. Надь.  
 " 2) Ди-толил-дихлор-станнан, пара, получение, 1162, д.  $HgCl_2$ , 1162, 1163, д. хлорного олова, 1164, К. А. Кочешков и М. М. Надь.  
 $I_{14}BrAs$  Метил-пара-толил-пара-бромфенил-арсин, получение, 1404, Г. Камай.  
 $I_{16}NCl$  Аmino-1,2-дифенил-этан, орто, получение, 1345, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.

## 14. IV.

- $I_9ONCl_2$  2,9-дихлор-7-метокси-акридин, получение, 699, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.  
 $I_3O_3N_2Cl$  1) 1-нитро-4-метокси-9-хлор-акридин, получение, 698, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.  
 " 2) 2-нитро-7-метокси-9-хлоракридин, получение, 696, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.  
 $I_{10}O_2NCl$  2-хлор-7-метоксиакридин, получение, 699, Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова.  
 $I_{12}O_2BrTi$  Дианизил-таллий-бромид, синтез, 1459, С. С. Несмеянов, Н. Н. Мельников и Г. П. Грачева.  
 $I_5O_3N_3As$  Нитропроизводные гидрокси-10-диметил-9:10-дигидро-фенарсазина, синтез, 573, восстановление, 574, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, А. Ф. Жигач и З. И. Азарх.

Группа  $C_{15}$ 

## 15. II.

- $I_{16}O_2$  Эфир уксуснокислый пропи-изоборнеола, 241, омыление, 148, С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин.



$C_{15}H_{34}N_2$  1,7-бис-(диэтиламино)-гептил, получение, 1511, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

## 15. III.

$C_{15}H_{14}ON_2$  2-метокси-9-метиламино-акридин, получение, 1738, Хлодасов, 1738, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

$C_{15}H_{17}O_2As$  Этил-н-пропил-арсино-бензойная кислота, пара, получение, 1405, соли, 1405, соединение с сулемой, 1405, Г. Камай.

$C_{15}H_{20}O_4N_2$  ω-ацет-амино-метил-ангидро-котарнин, получение, 1286, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

$C_{15}H_{31}O_2N$  9-диэтил-амино-нонил-ацетат, получение, 1512, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

$C_{15}H_{31}NCl$  1) 10-диэтил-амино-ундецил-хлорид, получение, 1516, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

2) 11-диэтил-амино-ундецил-хлорид, получение, 1514, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

$C_{15}H_{33}ON$  1) 10-диэтил-амино-ундеканол, получение, 1516, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

2) 11-диэтил-амино-ундеканол, получение, 1514, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

## 15. IV.

$C_{15}H_{14}ONCl$  Бензоильное производное аминокислоты - 1-фенил-2-хлорэтана, орто, получение, 1344, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.

Группа  $C_{16}$ 

## 16. II.

$C_{16}H_{30}O_2$  1,4-дигексил-бутиндиол, получение, 1769, гидрирование, 1768, Ю. С. Залькинд и В. И. Церешко.

$C_{16}H_{32}O_2$  1,4-дигексил-бутендиол, получение, 1770, Ю. С. Залькинд и В. И. Церешко.

$C_{16}H_{34}O_2$  Гексадекан-7,10-диол, получение, 1770, Ю. С. Залькинд и В. И. Церешко.

## 16. III.

$C_{16}H_{12}O_3N_2$  Дифенил-барбитуровая кислота, синтез, 1464, Н. В. Кошкин.

$C_{16}H_{17}O_2N$  N-метил-N-(2-оксиэтил)-анилин, получение, 1716, пикрат, 1716, П. П. Шорыгин и В. Н. Белов.

Группа  $C_{17}$ 

## 17. III.

$C_{17}H_{35}O_2N$  Эфир этиловый 10-диэтил-амино-ундекановой кислоты, получение, 1515, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

Группа  $C_{18}$ 

## 18. II.

$C_{18}H_{26}O_4$  Эфир уксуснокислый диокси-циклогексил-ацетилен, получение, 1724, Ю. С. Залькинд и М. Сверчкова.

$C_{18}H_{28}O_3$  Эфир этиловый циклогексан-1, 1, 4, 4-тетракарбоновой кислоты, получение, 1559, омыление, 1560, В. В. Феофилактов и А. В. Иванов.

## 18. III.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$  Ди-орто-толил-барбитуровая кислота, синтез, 1464, Н. В. Кошкин.

$C_{18}H_{20}O_4N_2$  1-(фурфурильден-аминаметил)-ангидро-котарнин, получение, 1286, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

## 18. IV.

$C_{18}H_{16}O_2N_2S$  Ди-орто-толил-тиобарбитуровая кислота, синтез, 1464, Н. В. Кошкин.

Группа  $C_{19}$ 

## 19. II.

$C_{19}H_{14}O_3$  2-ацетил-4-бензоил-1-нафтол, синтез, 991, П. Е. Попов.

## 19. III.

$\text{H}_{20}\text{ON}_2$  2-метокси-9-пиперидино-акридин, получение, 1742, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

## 19. IV.

$\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$  Нитропроизводные гидроксид-10-метил-фенил-9:10-дигидрофенарсазина, 573, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, А. Ф. Жигач и З. И. Азарх.

$\text{H}_{18}\text{ONAs}$  Гидроксид-10-метил-фенил-9:10-дигидрофенарсазин, синтез, 572, нитросоль, 573, нитропроизводные, 573, Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, А. Ф. Жигач и З. И. Азарх.

Группа  $\text{C}_{20}$ .

## 20. II.

$\text{H}_{14}\text{O}_4$  2, 6-2', 6'-тетраокси-1, 1'-динафтил, получение, 881, 884, свойства, 882, окисление, 882, И. С. Иоффе и С. Г. Кузнецов.

$\text{H}_{18}\text{O}_8$  Димеконилы и  $\beta$ -разделены, 1827, получение  $\beta$ -димеконила, 1828, В. М. Родионов, В. Н. Белов и В. В. Левченко.

## 20. III.

$\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$  2-нитро-7-метокси-9-феноксид-акридин, получение, 1579, хлоргидрат, 1579, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

$\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$  2-метокси-9-феноксид-акридин, получение, 1578, хлоргидрат, 1578, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

$\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$  2-нитро-7-метокси-9-фенил-амино-акридин, получение, 1740, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

$\text{H}_{16}\text{ON}_2$  2-метокси-9-фенил-амино-акридин, получение, 1739, хлоргидрат, 1740, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

$\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$   $\omega$ -бензилиден-амино-метил-ангидрококтарнин, получение, 1283, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

$\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$  1) 1-(2'-оксибензилиден-аминометил)-ангидрококтарнин, 1287, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

$\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$  2) 1-(4'-оксибензилиден-аминометил)-ангидрококтарнин, получение, 1286, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

$\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$  1) 1-(2'-оксибензил-аминометил)-ангидрококтарнин, получение, свойства, 1287, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

" 2)  $\omega$ -бензил-аминометил-ангидрококтарнин, получение и свойства, 1283, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

$\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_2$  1-(3', 4'-диоксибензил-амино-метил)-ангидрококтарнин, получение, свойства, 1255, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

$\text{H}_1\text{ON}_3$  6-метокси-8-(2-N-диэтиламино-гексил)-аминохинолин, получение, 1509, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

## 20. IV.

$\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}$  2-хлор-7-метокси-9-феноксид-акридин, получение, 1580, хлоргидрат, 1580, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

Группа  $\text{C}_{21}$ 

## 21. III.

$\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$  2-нитро-7-метокси-9-хлор-акридин, получение, 1741, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

$\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_4$  Бензоат-N-(2-оксиэтил)-анилина, получение, 1715, метилирование, 1716, П. П. Шорыгин и В. Н. Белов.

$\text{H}_9\text{ON}$  Бензойное производное орто-амино-1, 2-дифенилэтана, 1345, Д. Н. Курсанов и А. С. Кичкина.

$\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$  Дианилид пиридил-2, 6-диуксусной кислоты, получение, 1705, М. П. Опарина.

$\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_2$   $\omega$ -пиперилиден-амино-метил-ангидрококтарнин, получение, 1285, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

$\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$  1-(4'-метокси-бензилиден-аминометил)-ангидрококтарнин, получение, 1286, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

$\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$  Пара-ацетино-толил-ангидрококтарнин, получение, свойства, 1288, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.



- $C_{21}H_{24}O_5N_2$   $\omega$  - ваниллиден - амино - метил - ангидрокотарнин, получение, 1284, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- $C_{21}H_{26}O_5N_2$   $\omega$  - ваниллил - амино - метил - ангидрокотарнин, получение, 1284, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- $C_{21}H_{33}ON_3$  6 - метокси - 8 - (  $\gamma$  - N - диэтил - амино - гептил ) - аминокинолин, получение, 1510, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

Группа  $C_{22}$ .

- $C_{22}H_{26}O_5N_2$   $\omega$  - вератриллиден - амино - метил - ангидрокотарнин, получение, 1283, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- $C_{22}H_{28}O_5N_2$   $\omega$  - (3', 4' - диметокси - бензил) - амино - метил - ангидрокотарнин, получение, свойства, 1284, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.

## 22. IV.

- $C_{22}H_{26}O_2N_4Cl$  2 - хлор - 7 - метокси - 9 - (  $\gamma$  - пиперидино -  $\beta$  - оксипропил ) - амино - акридин, получение, 1737, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

Группа  $C_{23}$ .

## 23. III.

- $C_{23}H_{27}ON_3$  6 - метокси - 8 - (  $i$  - N - диэтил - амино - ионил ) - аминокинолин, получение, 1513, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

Группа  $C_{24}$ .

## 24. IV.

- $C_{24}H_{16}O_2N_2S$  1) Ли -  $\alpha$  - нафтил - тиобарбитуровая кислота, синтез, 1465, Н. В. Кошкин.
- 2) Ди -  $\beta$  - нафтил - тиобарбитуровая кислота, синтез, 1406, Н. В. Кошкин.

Группа  $C_{25}$ .

## 25. III.

- $C_{25}H_{26}O_4N_2$  1 - (  $\alpha$  - 4' - метокси - бензил - амино - метил ) - ангидрокотарнин, получение, 1287, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- $C_{25}H_{35}O_3N_3$  Пара -  $\alpha$  - N - (диэтил - аминоэтил - толуидил) - ангидрокотарнин, получение, свойства, 1288, О. Ю. Магидсон и И. Е. Горбовицкий.
- $C_{25}H_{41}ON_3$  1) 6 - метокси - 8 - (  $i$  - N - диэтил - амино - ундецил ) - аминокинолин, получение, 1515, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.
- 2) 6 - метокси - 8 - (  $\alpha$  - N - диэтил - амино - ундецил ) - аминокинолин, получение, 1516, О. Ю. Магидсон, О. С. Мадаева и М. В. Рубцов.

## 25. IV.

- $C_{22}H_{20}ONCl$  Хлоргидрат диоксиакридина, 1577, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.
- $C_{25}H_{21}O_2N_4Cl$  2 - хлор - 7 - метокси - 9 - (2', 3' - диметил - 1' - фенил - 5' - пиразолонил) - аминокридин, получение, 1742, Н. С. Дроздов и О. М. Чернцов.

Группа  $C_{28}$ .

## 28. II.

- $C_{28}H_{16}O_2$  2 - окси - 1, 1', 9, 2' - диантрилен - оксид, получение, свойства, 1211, ацелирование, 1212, И. С. Иоффе.

Отв. редакторы А. Е. Фаворский и Д. И. Лещенко.

Техн. редактор А. В. Смирнов.

ОНТИ № 151. Тираж 3.625. Сдано в набор 15/XI 1936 г. Подп. в печ. 11/XII 1936 г. Форм бумаги  $72 \times 110$ . Уч.-авт. л. 8. Бум. лист. 2. Печ. зн. в бум. листе 140.000. Заказ 155. Ленгортлит № 27405. Выход в свет декабрь 1936 г.

UNIVERSITY OF ILLINOIS  
LIBRARY-CHEMISTRY





*С. В. ЛЕБЕДЕВ*  
*1874 — 1934*

## АКАДЕМИК С. В. ЛЕБЕДЕВ

А. И. Якубчик

2 мая 1934 г. умер Сергей Васильевич Лебедев, автор классических работ в области непредельных органических соединений, разработавший оригинальный способ получения синтетического каучука непосредственно из спирта.

С. В. умер в полном расцвете творческих сил. Организм его, переутомленный чрезмерной работой последних лет (1927—1934 гг.), не смог справиться со случайной, тяжелой болезнью.

Преждевременная смерть С. В. — большая утрата для химии, так как оборвалась целеустремленная жизнь человека, который многое еще мог совершить сам, на многое мог воодушевить других.

За 34 года своей интенсивной научно-исследовательской деятельности С. В. широко развернул большую по масштабу и очень значительную по достижениям работу.

Он занимался:

- 1) Изучением полимеризации углеводородов: а) типа дивинила, б) типа аллена, в) типа этилена, г) типа ацетилена.
- 2) Изучением гидрогенизации: а) этиленовых соединений и их смесей, б) двуэтиленовых соединений, в) циклических соединений с двойной связью в цикле, г) ацетиленовых углеводородов.
- 3) Синтезом каучука. 1. Синтезом дивинила: а) из нефти, б) из спирта.
2. Изучением полимеризации дивинила в присутствии металлического натрия: а) изучением условий полимеризации, б) изучением химических и физико-химических свойств натрий-дивинилового полимера, в) строением натрий-дивинилового полимера.
3. Изучением резины из синтетического каучука: а) получением резины с хорошими механическими свойствами, б) изготовлением главнейших резиновых изделий из синтетического каучука.

Сергей Васильевич Лебедев родился в гор. Люблине 13 июля 1874 г. в семье священника. Он был третьим ребенком; у него был брат на 5 лет старше и 2 сестры. Первые 8 лет его жизни прошли в Люблине. Родители не стесняли свободы детей. Дети были предоставлены сами себе: целые дни С. В. вместе со сверстниками проводил в большом церковном саду, окружавшем дом, в котором жили его родители. Обстановка этих лет развила прирожденную С. В. любовь к природе и умение ее наблюдать. 8 лет С. В. лишился отца. Семья осталась очень маленькими средствами и из Люблина переехала в Варшаву, где жилось очень трудно на небольшую пенсию отца. Мать, поглощенная заботами о семье, не могла много уделять внимания воспитанию детей. С. В. поздно отдал в гимназию. 1—12 лет он поступил в 1-й класс, а до этого много времени он проводил на улицах Варшавы, наблюдая окружающую его жизнь мелких ремесленников. С. В.



рассказывал — он часами простаивал перед окнами ремесленных мастерских, внимательно присматриваясь к работе жестянников, слесарей, часовщиков, сапожников и других. Может быть эти впечатления детства развили в С. В. любовь к мастерству и умение так ловко и искусно выполнять различные ручные работы.

С. В. рос замкнутым, ушедшим в себя и любознательным ребенком. Из детских лет он вынес привычку полагаться только на себя, сдержанность, застенчивость и большую правдивость. Среднее образование С. В. получил в 1-й Варшавской гимназии. Гимназия не оставила у С. В. особенно теплых воспоминаний. Гимназия давала знания, но очень мало содействовала культурному развитию учеников.

Отношение между гимназистами и педагогическим персоналом были сухие и официальные, а своеобразие жизни в Варшаве (преследование польской культуры и насильственное обрусение) усложняло взаимоотношения молодежи с их учителями. По словам гимназического товарища С. В. — Г. А. Колосова (ныне профессора медицины в Смоленске) — С. В. по успеваемости был в числе средних учеников, но он много читал по естественным наукам, литературе, а в старших классах по социально-экономическим наукам, занимался английским языком и с увлечением посещал театры Варшавы во время приезда туда артистов Москвы и Петербурга. С. В., будучи по возрасту несколько старше своих одноклассников и резко отличаясь от них по своему развитию, не имел близких приятелей, кроме Г. А. Колосова, но по словам последнего С. В. был хорошим товарищем, всегда готовым вступить за несправедливо обиженного.

В 1895 г. С. В. окончил гимназию, и осенью того же года поступил на физико-математический факультет Петербургского университета, где он с 1897 по 1899 гг. специализировался по органической химии в лаборатории А. Е. Фаворского. В эти годы им выполнена первая работа „Исследование трихлор-(о)-метоксибензилкарбинола“.<sup>1</sup> В 1900 г. С. В. окончил университет с дипломом первой степени. После окончания университета С. В. временно прервал свою работу в области органической химии. В 1900 г. он поступил химиком в лабораторию мыловаренного завода Жукова (теперь им. Карпова). С 1900 по 1905 гг. С. В. работал в комиссии по исследованию рельсовой стали при Институте путей сообщения, где он занимался химическими и механическими исследованиями стали. Работы, выполненные им здесь, вошли в Труды рельсовой комиссии при Институте путей сообщения. В 1906 г. международное жюри на выставке железнодорожного дела в Милане присудило С. В. за эти работы золотую медаль. В сентябре 1902 г. С. В. был избран лаборантом Петербургского университета по кафедре аналитической и технической химии.

В 1904 г. С. В. был мобилизован в действующую армию в пехотный полк, стоявший в Новой Александрии. В августе 1905 г. он вернулся из Новой Александрии в Петербург, но до конца 1905 г. оставался прикомандированным к пороховому заводу в Полюстрово.

Весной и летом 1906 г. С. В. был за границей и работал в лаборатории Парижа, сначала в Институте Пастера, у проф. Этара, а потом в Сорбонне у проф. В. Анри. Там он проделал физико-химический практикум и приступил к изучению полиморфизма серы.

С наступлением летних каникул жизнь в лабораториях замерла. С. В. пришлось прервать свою работу и к началу учебного года вернуться в Петербург, так как командировки у него не было. Поездка за границу была предпринята за свой счет, во время перерыва учебных занятий в Петербургском университете.

Осенью, вернувшись из-за границы, С. В. приступил к самостоятельной научно-исследовательской работе. Областью своей научной работы, по совету своего учителя, А. Е. Фаворского, С. В. выбрал полимеризацию ненасыщенных органических соединений.

<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О. 32, 197 (1900).

Вначале он занимался исследованием полимеризации бромистого винила, затем перешел к изучению скоростей полимеризации эфиров акриловой кислоты. Предварительное сообщение об этих исследованиях он сделал на заседании Химического о-ва 11/IX 1908 г.<sup>1</sup> По ряду затруднений технического характера С. В. эту работу прервал, но полученные наблюдения представлялись ему настолько значительными для понимания процесса полимеризации, что в конце 1933 г. он снова возобновил эту работу, но закончить ее не успел. Во второй половине 1908 г. С. В. начал изучение полимеризации двуэтиленовых углеводородов. С большим нервным напряжением (рассказывал С. В.) работал он, пока не определились контуры работы. В декабре 1909 г.<sup>2</sup> С. В. доложил Химическому о-ву о полимеризации двуэтиленовых углеводородов типа  $C=C-C=C$ . Эта работа в большей мере определила размах и направление последующих работ С. В. — она в явном, частично в скрытом виде содержала основные положения его дальнейших исследований в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов. За этой работой в протяжении 4 лет (1910—1913 гг.) последовал многочисленный ряд работ С. В. по изучению полимеризации углеводородов типа  $C=C-C=C$  и  $C=C=C$ , которые и легли впоследствии в основу его классической монографии „Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов“.<sup>3</sup>

Работами предшествующих исследователей (Вильямс, Тильден, Бушарда, Сондаков и др.) было создано представление о том, что способность полимеризоваться — свойство, широко распространенное в ряде углеводородов типа дивинила, но систематических исследований сделано не было.

С. В. на основании своих исследований и из сопоставления литературных данных сделал заключение, что способность полимеризоваться есть общее свойство веществ, имеющих в молекуле сопряженную систему двойных связей  $C=C-C=C$ , если не у всех представителей этого класса она наблюдалась, то только потому, что скорость полимеризации соединений типа дивинила в большей мере зависит от характера и положения заместителей в молекуле. Для некоторых представителей она чрезвычайно мала даже при 200°.

С. В. исследовал полимеризацию двуэтиленовых углеводородов в большинстве случаев при температурах не выше 150°, так как он считал, что „...теоретическую ценность должны представлять те процессы полимеризации, которые протекают спонтанно (без катализатора), при температурах невысоких, когда исследователь может иметь в руках в неизменном виде формы, в которые складываются молекулы, и совокупность которых рисует картину процесса“.

Работами в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов С. В. установил ряд основных положений, имеющих громадное значение для синтеза каучука:

1. Он установил способность дивинила полимеризоваться с образованием резиноподобного полимера, изучил его продукты полимеризации и определил их строение.<sup>5</sup>

2. Он выяснил влияние температуры на относительные количества ди- и полимерных форм: а) относительные количества димерной и полимерной формы зависят

<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О. 40, 1133 (1908).

<sup>2</sup> Ж. Р. Х. О. 41, 1818 (1909).

<sup>3</sup> С. В. Лебедев, Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов, СПб 1913; кроме того, монография С. В. полностью напечатана в Ж. Р. Х. О. 45, 49—1372 (1913). Статьи VI, VII, VIII, IX, X, XII и XIII напечатаны в *Revue Générale de Chimie pure et appliquée* (18) 1—17; 102—112; 129—133; 145—150; 156—168; 179—184; (19) 62—65.

<sup>4</sup> Предшествующие исследователи изучали полимеризацию двуэтиленовых углеводородов при температурах 250—300°: Bouchardat, C. R. 89, 117 (1879); Wallach, Lieb. Ann. 7, 277 (1885); Tilden, Journ. Chem. Soc. 45, 410 (1884); Harries, Ber. 35, 3256 (1902); Беркенгейм, Ж. Р. Х. О. 27 (2), 183 (1895).

<sup>5</sup> Почти одновременно с докл. С. В. Лебедева в Химическом о-ве 3/XII 1909 г. немецкая ф-ка в Эльберфельде заявила патент на получение синтет. каучуков нагреванием дивинила и его гомологов (нем. пат. кл. 39b, № 235423, заявл. 30/IX 1909 г., опубл. VI 1911 г.).

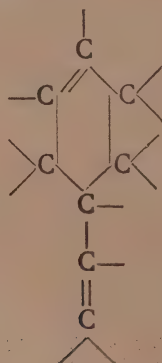


от температуры нагревания; с повышением температуры количество димера растёт, а полимера — уменьшается; б) при постоянной температуре отношения количества ди- и полимерных форм остаются постоянными во все время процесса (не зависят от продолжительности нагревания).

3. Процесс полимеризации есть процесс необратимый в условиях опыта 100—150°, идущий одновременно по двум направлениям: в сторону образования димера и в сторону образования полимера большого молекулярного веса:



4. С. В. установил строение димеров из углеводородов типа дивинила каучукоподобных углеводородов с шестичленным циклом, имеющих две двойные связи, из которых одна в кольце, а другая — в боковой цепи:



и что димеры стойки в пределах изученных им температур 100—200° и являются промежуточными продуктами при образовании каучукоподобных полимеров. <sup>1</sup>

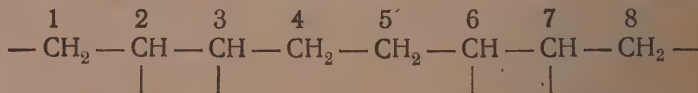
5. Он показал, что каучукоподобные полимеры двуэтиленовых углеводородов типа дивинила содержат тот же комплекс  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ , наличие которого



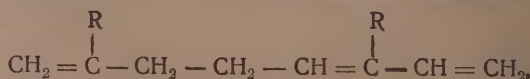
Гарриес доказал в молекуле природного каучука. <sup>2</sup>

6. Установив „формы, в которые складываются молекулы во время полимеризации“, С. В. создает следующее представление о механизме процесса полимеризации углеводородов типа  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ : он считает, что существует генетическая связь между димерными и полимерными формами и что первая фаза для обеих форм одинакова. В дальнейшем пути образования обеих форм расходятся.

В первую фазу образуется комплекс, общий димеру и полимеру:



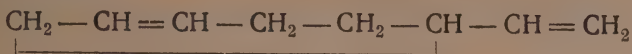
<sup>1</sup> Harries [Lieb. Ann. 383, 205 и 210 (1911)], Кондаков [„Синтетический каучук“ 78—101 (1912)], Остроумов [Ж. Р. Х. О. 47, 1911, 1928 (1915)] утверждали, что среди димерных форм дивинила и его гомологов имеется углеводород типа мирцена



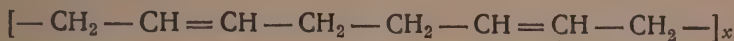
за счет которого образуется каучукоподобный полимер.

<sup>2</sup> Harries, Ber. 37, 2708 (1904).

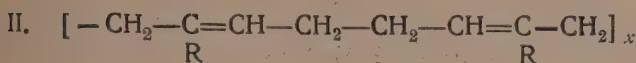
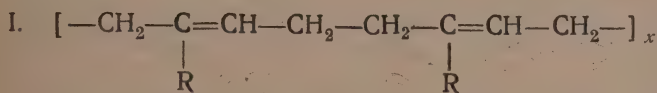
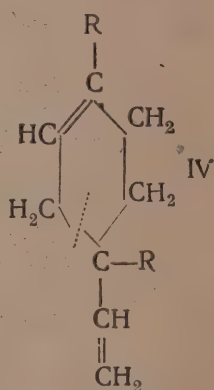
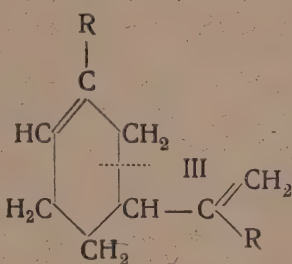
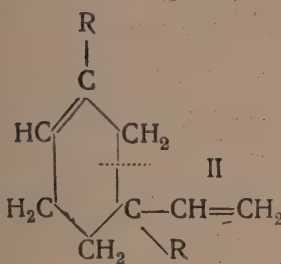
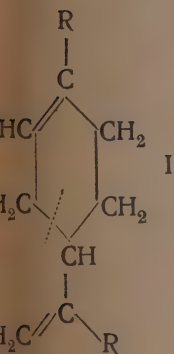
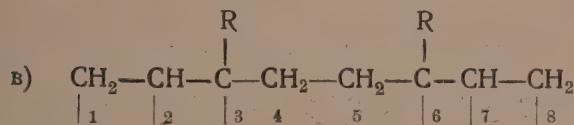
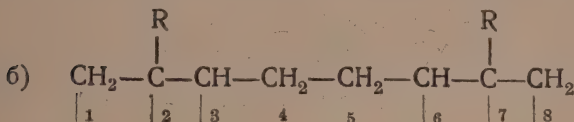
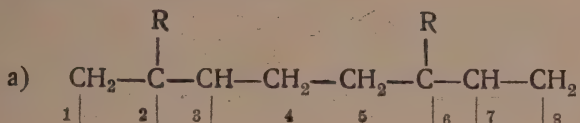
Во вторую фазу участие в соединении могут принять атомы 1 и 6 (соединение по 3 и 8 в симметричной молекуле, тождественно с 1 и 6) или 1 и 8. В первом случае образуется димер 6-членного цикла



Во втором случае цепь из неизвестного числа звеньев, концы которой могут быть сомкнуты в кольцо: <sup>1</sup>



При полимеризации несимметрично построенного гомолога или аналога бутадиена-1,3 могут образоваться три разных парных комплекса, из которых могут возникнуть четыре различных димера и два полимера.



} полимеры

Вероятность образования каждого из этих парных комплексов определяется влиянием сил, ориентирующих молекулы, определенным образом (полярность молекул, распределение сродства внутри молекул). Судьба парного комплекса зависит от соотношения сил внутри молекул и внешних условий. При низких температурах функционируют сродства (1) и (8) — образуется лишь полимер: при повышенной

<sup>1</sup> С. В. Лебедев, Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводов, стр. 39 (1913).

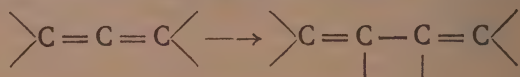


температуре начинает увеличиваться относительное значение сродства (3) и (6) — по является димер.

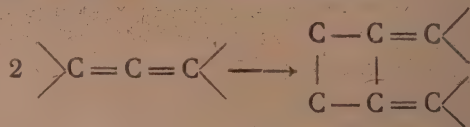
7. Образование полимера С. В. представляет в виде постепенного осложнения молекулы: „Постепенное осложнение образующегося в первую фазу парного комплекса — путь, общий всем полимерным формам. Нарастание цепи продолжается до некоторого предела, когда, вероятно, наступает ее замыкание, и конструирование частицы заканчивается“.

8. Он выяснил зависимость скорости полимеризации двуэтиленовых углеводородов от характера радикалов и их положения в молекуле углеводорода.

9. Им впервые изучена полимеризация углеводородов типа алленов  $\text{>C=C=C<}$  и установлено, что при полимеризации углеводородов этого ряда образуется ряд полимерных форм: ди-, три-, ..., гекса- и полимеры высокого молекулярного веса. С. В. выяснил, что склонность к полимеризации — характернейшее свойство алленовых углеводородов, и что процесс полимеризации осложняется процессами изомеризации алленовой группировки атомов в дивинильную



и тем, что димерная форма алленовых углеводородов



имея группировку  $\text{>C=C-C=C<}$ , полимеризуются далее по типу дивинила. Полимеризация алленовых углеводородов осуществляется через образование циклических бутановых колец.

Эти работы С. В. рядом крупных русских и иностранных ученых были признаны блестящими как по своему теоретическому значению, так и по экспериментальному выполнению.

За работы в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов Академия наук в 1914 г. присудила С. В. большую премию Д. Толстого в тысячу рублей почетную золотую медаль.

Академик Вальден в письме к С. В. от 19/IV 1913 г. дает такую оценку монографии: „... рядом с высоким значением Ваших исследований таковы, конечно, имеют крупную техническую цену, но их значение лежит тако в области исторического развития вопроса об искусственном каучуке. Вы являетесь пионером этой области, и с грустью приходится констатировать, что благодаря отсутствию средств и предприимчивости в России Ваше открытие не нашло практической разработки, ни должной научной оценки рядом с работами Гарриеса, Гофмана и других“.

С. В. своими исследованиями в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов и правильной постановкой вопросов: 1) о влиянии различных факторов на ход полимеризации, 2) о структуре димерных и полимерных форм, 3) о механизме процесса полимеризации и 4) о зависимости скорости полимеризации данного углеводорода от характера и положения заместителей в молекуле определили пути дальнейшего развития этой области.

Работы последующих исследователей полимеризации двуэтиленовых углеводородов в большинстве случаев являются развитием направлений, намеченных С. В.

Мысли, высказанные С. В. много лет тому назад<sup>1</sup> о механизме полимеризации

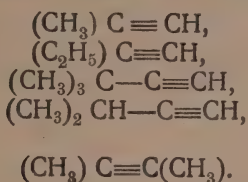
<sup>1</sup> С. В. Лебедев, Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов (1913).

ции двуэтиленовых углеводородов, структуре ди- и полимерных форм, влиянии заместителей на скорость полимеризации диена, имеют в настоящее время руководящее значение при исследованиях в этой области.

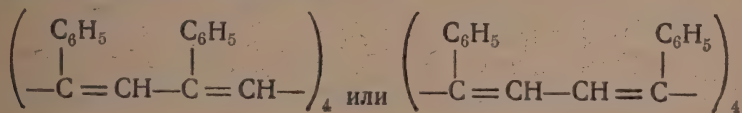
В 1911 г. С. В. сдал магистерский экзамен и весной 1913 г. в Ленинградском университете защитил магистерскую диссертацию. В 1913 г. С. В. был избран приват-доцентом Ленинградского университета и профессором химии Психоневрологического института; в 1915 г. — профессором органической химии Женского педагогического института. С 1914 по 1925 гг. С. В. читал в Ленинградском университете сначала рекомендованный, а потом обязательный курс гетероциклических соединений. В 1913 г. С. В. начал исследование полимеризации ацетиленовых углеводородов.

Сообщение о полимеризации ацетиленовых углеводородов С. В. сделал Химическому о-ву 8/V 1914 г.<sup>1</sup> и на III Менделеевском съезде 24/V 1922 г.<sup>2</sup>

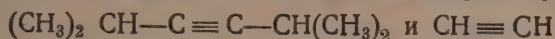
Его исследования показали, что ацетиленовые углеводороды полимеризуются с трудом и не обнаруживают резких отличий в скоростях полимеризации. При нагревании ацетиленовых углеводородов в запаянных трубках 4 суток, при 200°, образуется 10—20% полимерных форм. Так ведут себя углеводороды:



Фенил-ацетилен полимеризуется с необычайной легкостью уже при 150° в 2—3 часа. Для  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\equiv\text{CH}$  установлена и индивидуализирована тримерная форма — трифенил-бензол и восьмимер строения



Для изопропил-ацетилена установлено наличие ряда полимерных форм от димера до высокомолекулярного полимера. Изучены низшие полимерные формы, среди которых установлены продукты диссоциации димерных форм:



Исследование полимеризации ацетиленовых углеводородов осталось незаконченным.

В 1917 г. С. В. был избран профессором Военно-медицинской академии и получил в заведывание кафедру общей химии. Он читал здесь курс органической и неорганической химии с 1917 по 1934 гг.

Химическая лаборатория ВМА в момент поступления туда С. В. была мало приспособлена для исследовательских работ; когда-то хорошо оборудованная, она постепенно пришла в упадок, так как в годы, предшествующие появлению С. В. в Военно-медицинской академии, исследовательская работа в лаборатории общей химии ВМА почти замерла. Инвентарь устарел; многого и совсем не было. С. В., преодолевая многочисленные препятствия, принялся за создание в лаборатории условий, необходимых для исследовательской работы. В годы гражданской войны лаборатория почти не отапливалась; газа не было; электрический ток давали ненадолго и нерегулярно; часто не было воды, и тем не менее работа в лаборатории С. В. Лебедева упорно продолжалась.

<sup>1</sup> Протокольную заметку о докладе см. Ж. Р. Х. О. 46, 621 (1914).

<sup>2</sup> Реферат доклада в Трудах III Менделеевского съезда, стр. 99.

<sup>3</sup> В ней в свое время работали Н. Н. Зинин и А. П. Бородин.



Постепенно, с затратой большого количества сил и времени, С. В. удалось создать в ВМА одну из лучших органических лабораторий СССР и развернуть в ней большую исследовательскую работу. По 7—9 часов ежедневно (в 1920—1928 гг.) проводил С. В. в лаборатории ВМА, много работая сам и руководя работой учеников. С. В. был прекрасный экспериментатор, и всегда казалось поразительным его умение работать с чрезвычайно малыми количествами веществ и получать при этом четкие и точные результаты. Он редко отступал перед препятствиями в работе. Вся его работа это — преодоление больших препятствий, так, занимаясь исследованиями непредельных соединений, он имел дело (в большинстве случаев) с веществами очень нестойкими и малодоступными. Подкупающе и воодушевляюще действовали на учеников и помощников его целеустремленность и его умение увлекаться работой и уходить в нее целиком. Все, что делалось С. В. было для него в этот момент самым главным делом, и поэтому-то результаты его работ были серьезны и значительны.

Требовательный к себе и к другим, он был непримиримый враг нечеткости, приблизительности и неряшливости во всякой работе. С. В. был человек с высоко развитым сознанием долга, большой культуры и широкого круга интересов, доброжелательно относившийся к людям. Человек, самобытный, больших масштабов в работе и в жизни, он не для всех был сразу понятен. Отдавая много времени и сил исследовательской работе, С. В. и учебную работу кафедры общей химии ВМА поднял на должную высоту.

В лаборатории ВМА С. В. Лебедевым с учениками выполнены работы по полимеризации этиленовых углеводородов в присутствии фторида, деполимеризации полимерных форм изобутилена флоридом, изомеризации непредельных углеводородов в присутствии флорида, полимеризации ацетиленовых углеводородов, гидрогенизации непредельных органических соединений и там же разработан способ получения синтетического каучука из этилового спирта. Изучение полимеризации углеводородов этиленового ряда С. В. начал с изучения их термополимеризации.

Изучая термополимеризацию этиленовых углеводородов, С. В. выяснил, что пропилен даже при  $200^{\circ}$  не полимеризуется. Изобутилен  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  и триметилэтилен  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$  полимеризуются при  $200^{\circ}$ , но процесс обратим только около 70% изобутилена и триметилэтилена полимеризуются при  $200^{\circ}$ , при этом образуются димеры, тримеры (главным образом) и полимеры большого молекулярного веса. Высокомолекулярных полимеров образуется очень мало; их образование ограничено процессами деполимеризации, имеющими место при этой температуре.<sup>1</sup>

С. В., исследуя действие  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на изобутилен, дополнил данные А. М. Булерева некоторыми новыми фактами; он выяснил, что триизобутилен Бутлерова есть смесь двух изомеров  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ . Один (т. кип.  $56^{\circ}$  при 10 мм) составляет 90% смеси, другой, вышекипящий (т. кип.  $75^{\circ}$ — $77^{\circ}$  при 12 мм) — 10%. Вышекипящий изомер, видимо, продукт изомеризации нижекипящего изомера.

Установив, что термополимеризация этиленовых углеводородов идет с заметной скоростью только начиная с  $200^{\circ}$ , причем пределы ее весьма ограничены процессами деполимеризации, С. В. перешел к изучению полимеризации этиленовых углеводородов в присутствии катализатора. В качестве катализатора он применил флоридин.<sup>2</sup> Обследовав действие флорида на многочисленный ряд непредельных углеводородов, он установил:

1. Флоридин вызывает полимеризацию, с заметными скоростями, при комнатной температуре, лишь тех углеводородов, которые являются несимметрично-дизамещенными, или трехзамещенными этиленами, построенными по типу:<sup>3</sup>

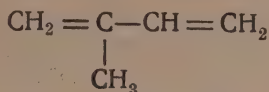
<sup>1</sup> Реферат доклада в трудах III Менделеевского съезда, стр. 99.

<sup>2</sup> Флоридин — кислый силикат состава:  $\text{H}_2\text{O}$  17,9%;  $\text{SiO}_2$  55,3%;  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  2%  $\text{MgO} + \text{CaO}$  4,3%;  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  1,9%.

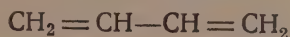
<sup>3</sup> Совместно с Е. П. Филоменко, Ж. Р. Х. О. 57, 127(1925); Ber. 58, 153 (1925).



Это правило в полной мере приложимо к двуэтиленовым углеводородам. Те из них, которые имеют в молекуле те же комплексы, что (1) и (2), полимеризуются; остальные не полимеризуются. Например изопрен



полимеризуется под влиянием флоридина; дивинил



не полимеризуется. Это свойство флоридина дает возможность использовать его для решения следующих задач:

1) различение несимметричных двузамещенных и трехзамещенных этилена от остальных степеней замещения этилена.

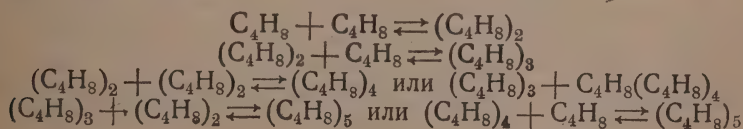
2) Отделение несимметричных двузамещенных и трехзамещенных этилена от остальных степеней замещения этилена.

Например, таким способом возможно из смеси дивинила с изобутиленом выделить дивинил.

II. Несимметричный дифенилэтилен  $(C_6H_5)_2C=CH_2$  в присутствии флоридина при комнатной температуре полимеризуется с образованием лишь димерных форм. Их две: одна с открытой цепью, другая — циклическая. Обе димерные формы генетически связаны; димер с открытой цепью, будучи формой нестойкой, изомеризуется в циклическую форму. Изомеризацию вызывают флоридин и серная кислота.<sup>1</sup>



III. Изобутилен полимеризуется в присутствии флоридина с необычайной легкостью. С. В. обследовал полимеризацию изобутилена в пределах температур от  $-125^\circ$  до  $290^\circ$  и констатировал образование ряда полимерных форм от димера до пентамера включительно и наличие смесей полимеров большого молекулярного веса. Высшие полимерные формы образуются из низших при непременном участии мономера или димера. Изучив действие флоридина на смесь изобутилена с димером и тримером и действие флоридина на полимерные формы, С. В. выяснил, что полимеризация изобутилена в присутствии флоридина есть процесс обратимый. На основании экспериментального материала он дал схему образования низших полимеров и наметил пути дальнейшего осложнения молекул.<sup>3</sup>



<sup>1</sup> Совместно с Андриевским и Матюшкиной, Ж. Р. Х. О. 54, 223 (1924); Ber. 66, 2349 (1923).

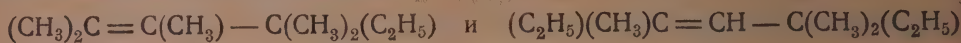
<sup>2</sup> Совместно с Ю. А. Боргманом изучена полимеризация изобутилена при температурах от  $-10^\circ$  до  $-125^\circ$ . Работа сдана в печать.

<sup>3</sup> Совместно с Г. Г. Коблянским, Ж. Р. Х. О. 61, 2176 (1929); Ber. 63, 103 (1930); Ж. Р. Х. О. 62, 1051 (1930); Ber. 63, 1432 (1930); совместно с И. А. Лившиц, Ж. О. Х. 4, 3 (1934).



IV. Флоридин вызывает при комнатной температуре полимеризацию амиленов — триметилэтилена и несимметричного метилэтилэтилена и распад диамиленов при повышенной температуре.<sup>1</sup>

Амилены были запolyмеризованы флоридином при комнатной температуре. Из продуктов полимеризации были выделены диамилены, которые, по видимому, представляли смесь двух изомеров:

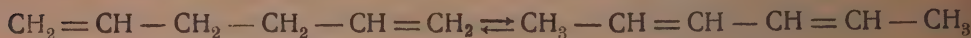


Депolyмеризация диамилена под влиянием флоридина начинается уже при 65—70° но идет очень медленно. С. В. изучил депolyмеризацию диамиленов при 165—170°. Продукты депolyмеризации состояли преимущественно из этиленовых углеводородов, но имелось незначительное количество и предельных углеводородов. Среди этиленовых углеводородов обнаружены: изобутилен, псевдобутилен, изопропилаэтилен, триметилэтилен, метил-3-пентен-2  $[\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ .

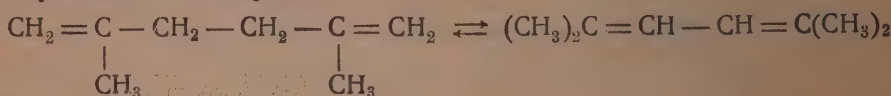
V. Флоридин вызывает изомеризацию углеводородов ряда диаллила в углеводороды ряда дивинила. Процесс обратим и приводит к образованию равновесной системы.<sup>2</sup>



Установлена изомеризация диаллила в дипропенил.



и диизобутенила в диизокротил



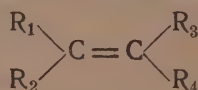
Каталитическая гидрогенизация привлекла внимание С. В. как одна из форм перехода нестойких ненасыщенных молекул в стойкие, насыщенные. Изучением этого процесса он надеялся приблизиться к пониманию характера ненасыщенной молекулы. И, действительно, при исследовании гидрогенизации непредельных органических соединений в присутствии платиновой черни С. В. получил результаты имеющие чрезвычайно важное значение при суждении о природе двойной связи.

Изучением гидрогенизации С. В. занимался на протяжении нескольких лет (1921—1934 гг.) Им исследовано:

- 1) гидрогенизация этиленовых соединений с открытыми цепями углеродных атомов и их смесей;
- 2) гидрогенизация сопряженных систем;
- 3) гидрогенизация этиленовых производных с двойной связью в шестичленном цикле, их смесей и смесей циклических и открытых производных этилена;
- 4) гидрогенизация изопропилацетилена.

Изучая кривые скорости гидрогенизации этиленовых производных с открытой цепью, С. В. пришел к следующим выводам:<sup>3</sup>

а) скорости гидрогенизации этиленовых производных зависят от степени замещения этилена. Однозамещенные этиленовые соединения  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  гидрогенируются с наибольшей скоростью; четырехзамещенные



с наименьшей.

<sup>1</sup> Совместно с И. А. Волжинским, Ж. Р. Х. О. 60, 441 (1928).

<sup>2</sup> Совместно с Я. М. Слободным, Ж. О. Х. 4, 23 (1934).

<sup>3</sup> Совместно с Г. Г. Коблянским и А. И. Якубчик, Ж. Р. Х. О. 56, 265 (1921) Soc. 127, 417 (1925).

б) Компоненты смесей этиленовых производных одной и той же степени замещения гидрогенизируются одновременно. Кривая скорости гидрогенизации смеси этого типа не имеет перелома. Компоненты смесей этиленовых производных различных степеней замещения гидрогенизируются последовательно. Кривая скорости гидрогенизации имеет число участков, равное числу компонентов разной степени замещения.

в) Гидрогенизируя этиленовые производные неизвестной структуры в смеси со стандартными этиленами различных степеней замещения, можно решить вопрос о его структуре.

При изучении полимеризации двуэтиленовых углеводородов типа  $C = C - C = C$  С. В. показал<sup>1</sup> зависимость скорости полимеризации гомологов дивинила от характера заместителей и их положения в молекуле. С наименьшей отчетливостью выявилась роль заместителей при гидрогенизации соединений типа дивинила.

С. В. считал, что следует различать три типа гидрогенизации сопряженных систем.<sup>2</sup>

I. Двуэтиленовые углеводороды типа диизокротила



т. е. такие, у которых все четыре атома водорода у крайних углеродных атомов замещены жирными радикалами, гидрогенизируются согласно теории Тиле. Первая молекула водорода присоединяется в положение 1,4, а вторая — в положение 2,3. Кривые скорости гидрогенизации имеют два резко ограниченных друг от друга участка, каждый из которых отвечает 50% присоединенного водорода.

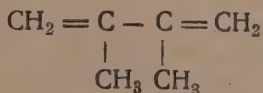
II. Присоединение водорода к сопряженным системам совершается по всем возможным направлениям 1,2; 3,4; 1,4; это ведет к возникновению двух (для симметрично построенной молекулы) или трех (для несимметричной молекулы) веществ, содержащих только одну двойную связь. Процесс осложняется тем, что одновременно идет образование вполне насыщенных молекул. Кривые гидрогенизации имеют очень сложный, характерный побег, причем момент исчезновения молекул с сопряженной системой двойных связей отмечен на них более или менее отчетливо (критическая точка). Это обычно соответствует 65—75% присоединенного водорода. По этому типу гидрогенизируются дивинил



пиперил



изоопропил



пипериновая кислота



III. Водород присоединяется сразу в количестве двух молекул на сопряженную систему двойных связей, и до окончания гидрогенизации смесь состоит из вполне насыщенных молекул и молекул с сопряженной системой двойных связей. Гидрогенизацию по этому типу С. В. не наблюдал, но считает это теоретически возможным. Такое течение процесса наблюдал Пааль<sup>3</sup> при гидрогенизации пиперина, пипериновой кислоты и циннамаль-аcetона. С. В. по характеру кривой гидрогенизации и по анализу продуктов частичной гидрогенизации пипериновой

<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О. 45, 1249 (1913).

<sup>2</sup> Совместно с А. И. Якубчик, Ж. Р. Х. О. 59, 981 (1927); Soc. 824 (1928); Ж. Р. Х. О. 794 (1928); Soc. 2190 (1928).

<sup>3</sup> Ber. 45, 221 (1912).



кислоты относит ее ко второму типу сопряженных систем<sup>1</sup>. Из хорошо подобранных экспериментальных данных С. В. строит диаграммы процесса гидрогенизации различных типов сопряженных систем. Диаграммы показывают количественное соотношение компонентов смеси в любой момент гидрогенизации сопряженных систем и таят в себе еще не вполне учтенные возможности понимания механизма процесса гидрогенизации в присутствии платины.

Все три типа сопряженных систем при гидрогенизации подчинены следующим условиям: после присоединения одной молекулы водорода на одну молекулу сопряженной системы (гидрогенизация на 50%) количество оставшихся молекул сопряженной системы равно количеству образовавшихся предельных молекул. На диаграмме линия сопряженной системы и линия ненасыщенного соединения пересекутся в точке, лежащей на ординате, отвечающей 50% присоединенного водорода. Эта точка определяет положение того момента, когда вся сопряженная система оказывается исчерпанной. Этот момент С. В. называет критической точкой гидрогенизации сопряженной системы. Знание положения этой точки достаточно для построения диаграммы процесса.

Чрезвычайно интересна работа С. В. по гидрогенизации непредельных соединений с двойной связью в цикле. Эта работа устанавливает, что:<sup>2</sup>

1) в ряду циклических производных двузамещенные гидрируются с наибольшей скоростью, четырехзамещенные — с наименьшей.

2) Компоненты смеси циклических производных этиленов с одинаковой степенью замещения гидрируются одновременно; компоненты разной степени замещения гидрируются последовательно.

3) Гидрогенизация смесей циклических производных этилена с открытым производными этилена одинаковой степени замещения подчиняется правилам, выраженным в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Состав смеси <sup>3</sup>	Характер кривой	В 1-ю очередь гидрируются
$\left. \begin{array}{l} \text{IIc} + \text{II симм} \\ \text{IIc} + \text{II несимм} \\ \text{IIIc} + \text{III} \\ \text{IVc} + \text{IV} \end{array} \right\}$	Без перелома С переломом То же	III IV

4) Гидрогенизация смесей циклических производных этилена с открытыми производными этилена различной степени замещения обычно идет последовательно. Первым гидрогенизируется компонент с меньшей степенью замещения двойной связи.

Работы С. В. этого цикла, помимо их общего значения, дают возможность по форме кривой гидрогенизации исследуемого объекта и по кривой гидрогенизации его смеси со стандартами судить о качественном его составе и о количестве его содержания в веществе, подлежащем исследованию. Этот метод имел широкое применение в лаборатории С. В. и вполне себя оправдал при многочисленных исследованиях непредельных органических соединений.

За работы по гидрогенизации в 1930 г. С. В. получил от Совнаркома премию им. Дзержинского.

<sup>1</sup> Совместно с А. И. Якубчик, Ж.Р.Х.О 51, 551 (1928); Soc. 220 (1929).

<sup>2</sup> Совместно с М. С. Платоновым, Ж.Р.Х.О 61, 2151 (1929); Soc. 321 (1930).

<sup>3</sup> IIc — двузамещенный циклический.

IIIc — трехзамещенный циклический.

IVc — четырехзамещенный циклический.

Третий цикл работы С. В. связан с химической переработкой нефти.

С 1912 по 1919 гг. С. В. заведывал химической частью завода „Нефтегаз“ („Блаугаз“). Во время мировой войны он разрабатывал для военного ведомства способ получения бензолных углеводородов из нефти и заведывал химической частью на построенном в 1915—1918 гг. в Баку бензолно-толуоловом заводе. В 1925 г., С. В. по предложению Ленинградского государственного университета организовал лабораторию нефти. Здесь, начиная с 1925 г., С. В. совместно с многочисленными учениками выполнил в области химической переработки нефти ряд работ по силикатной очистке нефти и по пиролизу нефтяных фракций для получения дивинила и изопрена. Только некоторые из этих работ С. В. успел опубликовать.<sup>1</sup>

С. В. своими классическими работами в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов и своим опытом в этой области создал предпосылки для удачного разрешения проблемы синтетического каучука в СССР.

Полная зависимость резиновой промышленности от иностранного рынка и опасность такого положения, в виду огромного оборонного значения этой промышленности, побудило правительство решительно поставить вопрос о синтезе каучука в СССР.

В начале 1926 г. ВСНХ опубликовал условия международного конкурса на лучший способ получения синтетического каучука. С. В. в середине 1926 г. организовал группу из семи химиков (пять из них были его учениками) и работа была налажена в лаборатории общей химии ВМА.

Работа никем не субсидировалась. Работали безвозмездно, во внеслужбное время, по вечерам и в выходные дни. С. В. всем руководил, все направлял, вникая во все детали; каждую новую операцию он проводил сам, и только после этого передавал ее помощникам. С осени 1927 г. работа велась лихорадочным темпом с большим напряжением сил. Пospели ее выполнить к сроку только благодаря большому опыту С. В., его блестящей интуиции и его умению своим примером зажигать энтузиазмом помощников. Сырьем для получения дивинила в начале была нефть, но вскоре перешли на спирт. К концу 1927 г. был разработан способ С. В. Лебедева получения дивинила непосредственно из этилового спирта при повышенной температуре, в присутствии катализаторов. Выход дивинила в этих условиях был равен 20%. Дивинил полимеризацией в присутствии натрия превращен в каучук. 2 кг каучука были представлены на конкурс в срок. С. В. и его помощники были премированы.

В августе 1928 г. С. В. по предложению Главхима представил план дальнейшей работы получения экспериментальных данных, необходимых для проектирования опытного завода. Главхим план одобрил, и на средства Резинотреста С. В. была организована в помещении Ленинградского университета лаборатория синтетического каучука.<sup>2</sup> (Лаборатория нефти была переименована в лабораторию синтетического каучука). В 1930 г. был построен опытный завод лит. „Б“ и большая исследовательская лаборатория при нем для освоения совершенно новой отрасли промышленности синтетического каучука.

В результате работ опытного завода лит. „Б“ и лаборатории, руководимых С. В., стало возможным построить в 1932—1933 гг. заводы синтетического каучука.

Из всех известных способов полимеризации дивинила С. В. остановился на полимеризации его в присутствии металлического натрия. Этот способ привлек его тем, что процесс идет исключительно в сторону образования каучукоподобного полимера и завершается сравнительно в короткий срок. Натрийдивиниловый полимер (анормальный каучук) отличается по своему строению от нормальных син-

<sup>1</sup> „Синтетический каучук“, II сборник, стр. 11 (1932).

<sup>2</sup> Журнал „Синтетический каучук“ № 4, стр. 4 (1933). С. В. Лебедев, О синтетическом каучуке и создании промышленности синтетического каучука в СССР.



тетических каучуков, структура которых имеет большое сходство с природным каучуком. Это обстоятельство С. В. не считал препятствием для использования натрийдивинилового полимера в качестве синтетического каучука. Мнение ряда лиц, работавших по синтезу каучука, и мнение резинщиков было противоположным.

С. В. полагал, что решение проблемы синтетического каучука должно идти путем создания продукта, годного для превращения его в резину хорошего качества, а не путем попыток синтезировать продукт, тождественный по структуре природному, потому что структура природного каучука далеко еще не выяснена.

Правильное понимание процессов переработки каучука в резину и знание резиновой технологии служили основанием того, что С. В. твердо настаивал на том, что натрийдивиниловый полимер может быть использован в качестве одного из синтетических каучуков.

Не встретив со стороны резинщиков необходимого в этом деле энтузиазма и помощи, С. В. сам со своими учениками принялся за изучение способа изготовления резины хорошего качества из натрийдивинилового каучука. Для этой цели еще в лаборатории синтетического каучука при ЛГУ он наладил работу по резине, подготовил молодых резинщиков, послав своих учеников обучаться технологии резинового производства на завод „Красный треугольник“.

Систематическая работа по изучению свойства каучука и приготовления из него резины началась с осени 1930 г. на опытном заводе лит. „Б“. В результате этих работ было выяснено, что нерв натрий-дивинилового каучука создается в нем процессом вулканизации его смесей с активными наполнителями и была доказана его техническая ценность испытанием в эксплуатации изделий из синтетического каучука, полученного по способу С. В. Лебедева. Первые изделия из синтетического каучука были приготовлены работниками опытного завода лит. „Б“ непосредственным руководством С. В. Уже первые покрышки из синтетического каучука показали, что они по эксплуатационным качествам не уступают покрышкам из натурального каучука.

В настоящее время изготовлением в массовом производстве изделий из синтетического каучука Лебедева подтверждено, что этот каучук в ряде главнейших изделий не уступает природному каучуку.

Постановлением правительства СССР от 7/VIII 1931 г. С. В. был награжден орденом Ленина за „особо выдающиеся заслуги по разрешению проблемы получения синтетического каучука“.

С. В. своими исследованиями в области полимеризации создал предпосылки для разрешения проблемы синтетического каучука. Он же разработал оригинальный способ получения синтетического каучука из спирта, и заложил прочный фундамент для дальнейшего развития проблемы синтетического каучука.

Он своими работами разрушил недоверие к синтетическому каучуку и показал возможность его практического осуществления и использования.

В 1928 г. С. В. был избран членом-корреспондентом Академии Наук СССР а в 1932 г.—действительным членом Академии Наук СССР, и под его руководством была создана в Академии Наук лаборатория высокомолекулярных соединений.

С. В., отдавая много сил практическому осуществлению синтетического каучука, в то же время стремился к всестороннему изучению высокомолекулярных соединений. Им был намечен большой план работ, который он предполагал развернуть в лаборатории высокомолекулярных соединений АН СССР. То, что смерть помешала осуществить С. В., должно быть выполнено всеми теми, кто заинтересован в дальнейшем развитии этих работ и кому дорога память Сергея Васильевича Лебедева.

СПИСОК НАПЕЧАТАННЫХ РАБОТ И СТАТЕЙ АКАДЕМИКА  
С. В. ЛЕБЕДЕВА

1. Исследование трихлор-(о)-метоксифенилкарбинола. Ж. Р. Х. О. 32, 197 (1900).
2. Некролог — Вл. Андр. Мокиевский. Ж. Р. Х. О. 37, 1155 (1905).
3. Химико-технические исследования стали. Труды рельсовой комиссии при Институте путей сообщения, С.-Петербург 1905—1906.
4. Памяти Д. И. Менделеева (биографический очерк). „Горнозаводский листок“ № 99 (1907).
5. О полим ризации двуэтиленовых углеводов типа  $C=C-C=C$ . Ж. Р. Х. О. 42, 949 (1910).
6. О полимеризации двуэтиленовых углеводов. Статья вторая. Полимеризация и изомеризация несимметричного диметиаллена, Ж. Р. Х. О. 43, 820 (1911).
7. О полимеризации двуэтиленовых углеводов. Статья III. Полимеризация дивинила. Совместно с Н. А. Скавронской, Ж. Р. Х. О. 43, 1124 (1911).
8. Полимеризация двуэтиленовых углеводов. Статья IV. К вопросу о полимеризации несимм. диметиаллена. Ж. Р. Х. О. 43, 1735 (1911).
9. Исследование в области полимеризации. Ж. Р. Х. О. 45 (1913).  
Глава I. Общая характеристика процесса полимеризации. 1249—56.  
Глава II. Очерк полимеризации углеводов типа дивинила. 1257—96.  
Глава III. Полимеризация углеводов ряда дивинила: дивинил, диизопропенил, изопрен, пиперилен, диизокротил, мирцен, фенил-1-бутадиен-1,3. 1296—1331.  
Глава IV. Очерк полимеризации углеводов ряда аллена. 1331—1337.  
Глава V. Полимеризация углеводов ряда аллена:  
а) Несимм. диметиаллен. 1337—1348.  
б) Полимеризация триметиаллена.  
Совместно с Б. К. Мережковским. 1348—1354.  
в) Полимеризация симм. диметиаллена.  
Совместно с Б. К. Мережковским. 1354—1357.  
г) Полимеризация аллена. 1357—1373.  
Глава VI. К вопросу о полимеризации ряда диаллила. 1372—1373.  
Глава VII. О скоростях полимеризации ряда дивинила и ряда аллена. 1373—1388.
10. К вопросу об оптических свойствах четырехчленного кольца. Ж. Р. Х. О. 45, 1388—1390 (1913).
11. Полимеризация как способ обнаружения алленовой группы  $C=C=C$ . Ж. Р. Х. О. 45, 1390—1391 (1913).
12. Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводов. Монография СПб. 1913.
13. Recherches sur la polymerisation des hydrocarbures diethyleniques S. Lebedew. Revue générale de chimie pure et appliquée (18) 1—17; 129—133; 145—150; 156—168; 179—184.
14. Полимеризация 1-фенилбутадиена-1,3, совместно с А. Ивановым. Ж. Р. Х. О. 48, 997 (1916).
15. К вопросу полимеризации этиленовых соединений. Труды III Менделеевского съезда, стр. 99 (1923).
16. О полимеризации несимм. дифенилэтилена. Совместно с Андриевским И. А. и А. А. Матюшкиной. Ж. Р. Х. О. 54, 223 (1922).
17. Untersuchungen im Gebiete der Polymerisation. Über die Polymerisation des asymm. Diphenyläthylens. S. W. Lebedew, I. Andriewsky und Matyuschkina. Ber. 56, 2349 (1923).
18. Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Совместно с Г. Г. Коблянским и А. Якубчик. Ж. Р. Х. О. 56, 265 (1924).
19. The relative Rates of Catalytic Hydrogenation of Different Types of Unsaturated Compounds. Part. I. Aliphatic Ethylenic Derivatives. By S. Lebedew, G. G. Kobliansky and A. O. Jakubchik. Soc. V. 127, 417 (1925).
20. О действии некоторых силикатов на непредельные соединения. Совместно с Е. П. Филоненко. Ж. Р. Х. О. 57, 127 (1925).
21. Über die Einwirkung einiger Silicate auf ungesättigte Verbindungen. S. W. Lebedew und Filonenko. Ber. 58, 163 (1925).
22. Исследование моно- и дитиотриацетальдегидов. Совместно с М. С. Платоновым. Ж. Р. Х. О. 58, 705 (1926).
23. Über Monothio- und Dithio-triacetaldehyde. S. W. Lebedew und M. Platonow. Ber. 59, 762 (1926).
24. О полимеризации и деполимеризации амиленов под влиянием силикатов. Совместно с И. А. Волжинским. Ж. Р. Х. О. 60, 441 (1928).



25. О полимерных формах изобутилена. Совместно с Г. Г. Коблянским. Ж. Р. Х. О. 61, 2175 (1930).
26. Über die polymeren Formen des Isobutylens. S. W. Lebedew und G. Kobliansky. Ber. 63, 103 (1930).
27. О деполимеризации полимерных форм изобутилена. Совместно с Г. Г. Коблянским. Ж. Р. Х. О. 62, 1051 (1930).
28. Über die Depolymerisation polymeren Formen des Isobutylens. S. Lebedew und Kobliansky. Ber. 63, 1432 (1930).
29. Исследование в области каталитической гидрогенизации. Статья II. Гидрогенизация сопряженных систем. Совместно с А. Якубчик. Ж. Р. Х. О. 59, 981 (1927).
30. The Catalytic Hydrogenation of Different Types of Unsaturated Compounds. Part. I. The Hydrogenation of Conjugated Systems. By S. Lebedew and A. Jakubchik, Soc. 823 (1928).
31. Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Статья III. Гидрогенизация сопряженных систем. Совместно с А. Якубчик. Ж. Р. Х. О. 50, 793 (1928).
32. The Catalytic Hydrogenation of Different Types of Unsaturated Compounds. Part. I. The Hydrogenation of Conjugated Systems. By S. Lebedew and A. Jakubchik, Soc. 2190, (1928).
33. О каталитической гидрогенизации сопряженных систем. Совместно с А. Якубчиком. Сообщения о научно-технических работах в Республике" XX.
34. Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Статья IV. Гидрогенизация пипериновой кислоты. Совместно с А. Якубчиком. Ж. Р. Х. О. 61, 551 (1929).
35. The Catalytic Hydrogenation of Different Types of Unsaturated Compounds. Part. I. The Hydrogenation of Conjugated Systems. Piperic Acid. By S. Lebedew and A. Jakubchik. Soc. 221, (1929).
36. Гидрогенизация этиленовых производных с двойной связью в шестичленном цикле и их смесей. Гидрогенизация смесей циклических и открытых производных этилена. Совместно с М. С. Платоновым. Ж. Р. Х. О. 61, 2151 (1929).
37. The Catalytic Hydrogenation of Different Types of Unsaturated Compounds. Part. V. The Hydrogenation of Cyclic Ethylenic Derivatives and of their Mixtures. By S. Lebedew and M. Platonov. Soc. 321, (1930).
38. Гидрогенизация изопропилацетилена и фенилацетилена. Совместно с В. Штерном. Ж. О. Х. 2, 249 (1932).
39. К вопросу о получении дивинила из нефти и ее фракций. Совместно с Кап. Кацман, Кустря, Моор, Угрюмовой и Шантарович. Сборник „Синтетический каучук“ № 2, 11 (1932).
40. О полимеризации. „Синтетический каучук“, № 1, стр. 11 (1932).
41. О синтетическом каучуке и создании промышленности синтетического каучука. „Синтетический каучук“ № 4, 4 (1933).
42. Стабилизация натрийдивинилового каучука. Совместно с Г. Г. Коблянским, С. Субботиным, М. С. Файнштейн и В. Н. Рейх. Труды опытного завода „Б“. „Синтетический каучук“ № 1 (1933).
43. Растворимость дивинила в воде, этиловом спирте, скипидаре, керосине и тетралине. Совместно с Г. Г. Коблянским и А. И. Гуляевой. Труды опытного завода „Б“. № 94 (1933).
44. Определение упругости пара растворов дивинила в скипидаре и в тетралине. Совместно с Г. Г. Коблянским и А. И. Гуляевой. Труды опытного завода „Б“. „Синтетический каучук“ № 1, 99 (1933).
45. Первые изделия из каучука опытного завода „Б“ и их служба. Совместно с Г. Г. Коблянским, С. А. Субботиным, В. Ф. Евстратовым, Г. И. Булгаковым и А. Опалевым. Труды опытного завода „Б“ № 1, 32 (1933).
46. О получении дивинила непосредственно из спирта. Статья 1-я. С. В. Лебедев. Ж. О. Х. 3 (65), 698 (1933). Труды опытного завода „Б“. „Синтетический каучук“ № 1, 3 (1933).
47. О деполимеризации триизобутилена. Совместно с И. А. Лившиц. Ж. О. Х. 4 (1934).
48. Изомеризация углеводов ряда диаллила под влиянием силикатов. Совместно с Я. М. Слободным. Ж. О. Х. 4, 23 (1934).
49. Лабораторные печи и опытная установка для получения дивинила из спирта. Совместно с др. Труды опытного завода СК лит. „Б“. „Синтетический каучук“ сборник III.
50. Об условиях работы катализатора по получению дивинила из спирта. Совместно с др. Труды опытного завода лит. „Б“. „Синтетический каучук“, сборник III.
51. Обследование на альдегиды и кетоны продуктов контактного разложения спирта по способу акад. С. В. Лебедева. Совместно с др. Труды опытного завода „Синтетический каучук“, сборник III.

52. Спирты  $C_5$  и  $C_6$  в побочных продуктах контактного разложения этилового спирта по способу С. В. Лебедева. Совместно с др. Труды опытного завода лит. „Б“. „Синтетический каучук“, сборник III.
53. К вопросу об использовании псевдобутилена, полученного при синтезе дивинила из спирта. Получение вторичного бутилового спирта и его ацетата. Совместно с Краузе, Волжинским, Гориным и Неймарк. Труды опытного завода лит. „Б“. „Синтетический каучук“, сборник III.
54. О создании нерва в натрийдивиниловом каучуке. Совместно с С. А. Субботиным, и Евстратовым. Труды опытного завода „Б“. „Синтетический каучук“, сборник III.
55. О сопротивлении натрийдивинилового каучука истиранию. Совместно с С. А. Субботиным, Г. А. Зингеревич и В. Д. Стребковым. Труды опытного завода „Б“. „Синтетический каучук“, сборник III.



## ДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИЛАМИНА НА БИСУЛЬФИТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛ-6- и 7-СУЛЬФОКИСЛОТ

С. В. Богданов и И. И. Левкоев

Московский химико-технологический ин-т им. Д. И. Менделеева — НИКФИ — Дербеневский химический 3-д им. Сталина

Ранее одним из нас<sup>1</sup> было показано, что бисульфитное соединение нитрозо- $\beta$ -нафтола при действии гидроксиламина, в присутствии соляной кислоты, переходит в 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислоту; там же кратко указывалось, что к реакции с гидроксиламином способно и бисульфитное соединение 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты.

В данном сообщении мы описываем продукты, получающиеся при действии гидроксиламина на бисульфитные соединения 1-нитрозо-2-нафтол-6- и -7-сульфокислот.

При нагревании раствора 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты, в теоретическом количестве водного бисульфита с солянокислым гидроксиламином быстро протекающая реакция приводит, с 75% выходом, к 2-нитрозо-1-нафтол-4,6-дисульфокислоте (III). Здесь, как и в случае бисульфитного соединения нитрозо- $\beta$ -нафтола, непрочно связанная частица сернистой кислоты закрепляется в 4-положении в виде сульфогруппы с одновременным обменом местоположениями окси- и нитрозогрупп.

Далее изучалось действие на бисульфитное соединение солянокислого гидроксиламина в присутствии уксуснокислого натрия. В этом случае реакция протекает так же быстро и дает в качестве изолируемого продукта вещество состава

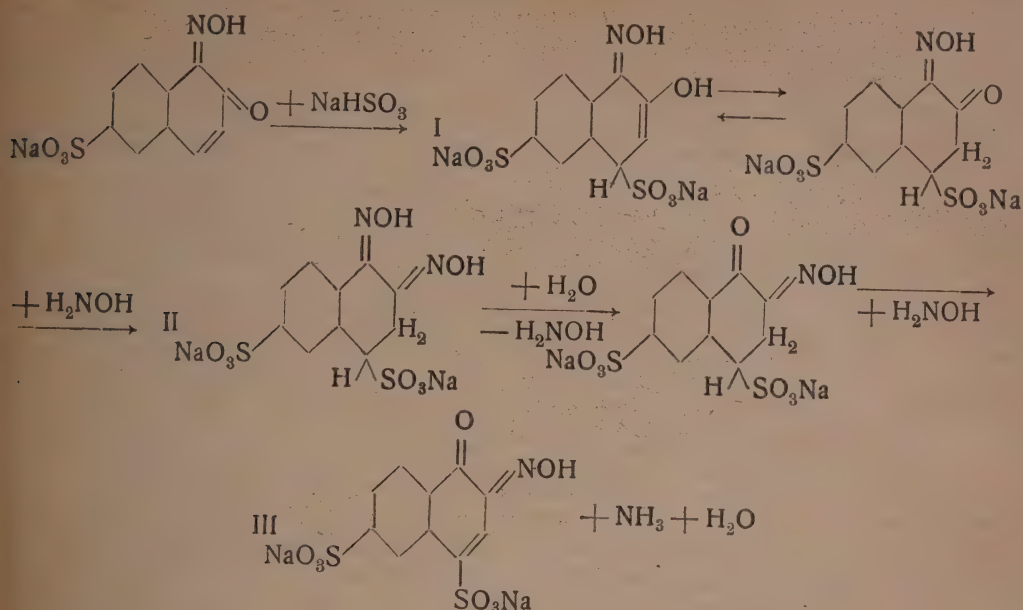


Это соединение, в отличие от вышеупомянутого нитрозосоединения, содержит частицу сернистой кислоты, связанную очень непрочно, и при действии щелочи переходит, с отщеплением сульфита, в диоксим 1,2-нафтохинон-6-сульфокислоты (IV) а при более жестких условиях в его ангидрид (V). Оно является как бы бисульфитным соединением диоксима 1,2-нафтохинон-6-сульфокислоты. С другой стороны при действии соляной кислоты оно дает 2-нитрозо-1-нафтол-4,6-дисульфокислоту поэтому представляется возможным считать его за промежуточный продукт при реакции бисульфитного соединения с гидроксиламином в солянокислой среде. Аналогичный по свойствам продукт был ранее получен для бисульфитного соединения нитрозо- $\beta$ -нафтола;<sup>2</sup> ему была приписана формула диоксима 1,2-дикет 1,2,3,4-тетрагидронафталин-4-сульфокислоты; в данном случае вещество можно назвать диоксимом 1,2-дикето-1,2,3,4-тетрагидронафталин-4,6-дисульфокислоты (II).

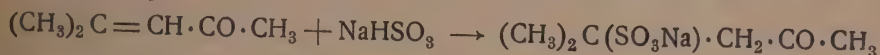
<sup>1</sup> С. В. Богданов, Ж. О. Х. 2, 9 (1932).

<sup>2</sup> С. В. Богданов, Ж. О. Х. 2, 770 (1932).

Схему реакции между бисульфитным соединением и гидроксиланом мы представляем следующим образом:



Здесь (I) изображает строение бисульфитного соединения 1-нитрозо-2-нафтол-3-сульфоокислоты. Нам представляется возможным считать, что присоединение молекулы бисульфита к хиноноксимной форме нитрозосоединения происходит не по связи углерода и кислорода (т. е. по типу обычной реакции кетонов), а по связи углеродов, стоящих в положении 3 и 4. Аргументы подтверждающие этот взгляд были сообщены раньше; <sup>3</sup> мы здесь только укажем, что подобное течение реакции присоединения представляется наиболее вероятным, если хиноноксимную форму нитрозоафтаола рассматривать как ненасыщенный кетон.  $\alpha$ - $\beta$ -Непредельные кетоны, имеющие расположение двойных связей, аналогичное хиноноксимной форме нитрозоафтаола, присоединяют бисульфит не по связи  $\text{C}=\text{O}$ , а по связи  $\text{C}=\text{C}$ . Так, например, окись мезитила при реакции с бисульфитом дает метилизобутилкетонсульфоокислоту <sup>4</sup>



По этой же схеме идет реакция и у циклических ненасыщенных кетонов. <sup>5</sup> Продукт присоединения бисульфита к окиси мезитила устойчивее, чем обычные бисульфитные соединения кетонов, но при действии едкого натра уже при  $10^\circ$  дает обратно окись мезитила. При действии гидроксилана он по нормальной реакции кетонов дает оксим:



Последнему превращению соответствует в нашем случае образование продукта (II). Далее, под действием соляной кислоты наступает гидролиз оксимной группы, стоящей в положении 1. Такое предположение находит свое оправдание том факте, что диоксисы 1,2-нафтохинонсульфоокислот при действии соляной кислоты переходят в 2-нитрозо-1-нафтолсульфоокислоты. <sup>7</sup> Последняя стадия реак-

<sup>3</sup> С. В. Богданов, 1. с.

<sup>4</sup> С. Harries, Ber. **32**, 1326 (1899).

<sup>5</sup> Е. Кпоевенегел, Ber. **37**, 4038 (1904)

<sup>6</sup> W. Керр и F. Müller, Ann. **299**, 218.

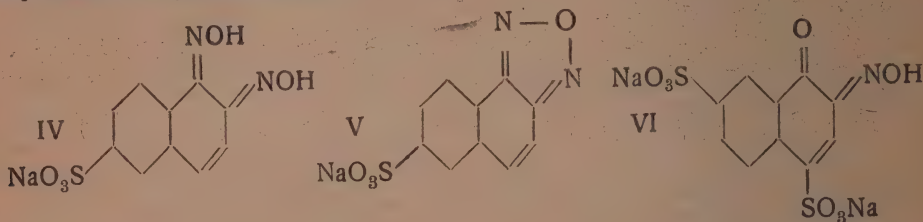
<sup>7</sup> Из наших незаконченных работ.



ции состоит в окислении образовавшегося продукта отщепившимся гидроксиламином в конечное вещество (III).

Такое изображение течения реакции нам представляется наиболее простым, но мы не можем исключить как возможности иного характера связей в бисульфитном соединении и в промежуточных продуктах образующихся при реакции его с гидроксиламином, так и возможности перегруппировок при самой реакции.

Для определения строения конечного нитрозосоединения, последнее переведилось в аминавтолдисульфокислоту, оказавшуюся отличной от 1-амино-2-автол-4,6-дисульфокислоты, но при окислении азотной кислотой дающую нафтохинондисульфокислоту, идентичную с 1,2-нафтохинон-4,6-дисульфокислотой, в свою очередь при действии анилина переходящую в продукт, идентичный с 4-фениламино-1,2-нафтохинон-6-сульфокислотой.



Бисульфитное соединение 1-нитрозо-2-нафтол-7-сульфокислоты при действии гидроксиламина в солянокислой среде, аналогично изомеру, дает 2-нитрозо-1-нафтол-4,7-дисульфокислоту (VI), выход достигает 90% теории. Продукт взаимодействия в уксуснокислой среде не был изолирован в чистом состоянии, но соответствующие ему диоксим 1,2-нафтохинон-7-сульфокислоты и его ангидрид выделить удалось. Строение нитрозосоединения доказывалось как в вышеописанном случае.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(Совместно с В. В. Дурмашкиной)

### 1-Нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислота

Исходным продуктом являлась техническая соль Шеффера, для очистки перекристаллизованная из воды. Нитрозирование в основном производилось по методу Н. Н. Ворожцова и Н. М. Касаткина.<sup>8</sup> Выход при нитрозировании достигает 93,9% теории. Для очистки нитрозосоединение перекристаллизовывалось из горячей воды. Желтые иглы, довольно трудно растворимые в холодной воде, легко при нагревании. Не совсем чистое вещество, очень легко образует пересыщенные водные растворы, выделение из которых может быть ускорено добавлением соляной кислоты.

0,4960 г веш. при сушке при 110° потеряли 0,0574 г

0,2008 г дали 0,0456 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Найдено %:  $\text{H}_2\text{O}$  11,57; Na 7,35

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{NSNa} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %:  $\text{H}_2\text{O}$  11,57; Na 7,39

### 2-Нитрозо-1-нафтол-4,6-дисульфокислота

Для реакции с гидроксиламином бисульфитное соединение 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты не изолировалось в чистом состоянии.

В суспензию 11,0 г сухой натриевой соли 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты (0,04 моля) в 100  $\text{см}^3$  воды вносилось 8,3  $\text{см}^3$  раствора бисульфита натрия, содержащих 4,16 г  $\text{NaHSO}_3$ . Растворение при 15°, при размешивании, заканчивалось

<sup>8</sup> Известия И.-В. П. И. 11, 79.

через 1 час. К профильтрованному раствору прибавлялось 4 см<sup>3</sup> соляной кислоты уд. в. 1,19 и 3,2 г солянокислого гидроксилamina (0,046 моля) и жидкость кипятилась 30 минут. Выпавший осадок после 12 час. стояния фильтровался, слабо промывался водой и спиртом и сушился на воздухе. Выход 8,64 г. Фильтрат при высушивании поваренной солью дает еще 3,75 г вещества. Общий выход 12,39 г (75% теории).

Ведение реакции в более концентрированных растворах или более короткое время снижает выход.

Желтые длинные иглы, довольно легко растворимые в холодной воде, нерастворимые в спирте. С солями закисного железа растворы его дают интенсивное зеленое окрашивание. При действии на водную суспензию вещества крепкой щелочи образуется оранжево-красный осадок средней соли. При восстановлении цинковой пылью в присутствии малых количеств уксусной кислоты вещество дает бесцветный раствор, на воздухе быстро приобретающий синий цвет, переходящий от кислот в красный, а от щелочей в зеленый цвет. Для анализа продукт кристаллизовался из воды.

0,3600 г вещ. при 150° потеряли 0,0312 г

Найдено %: H<sub>2</sub>O 8,67

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Вычислено %: H<sub>2</sub>O 8,71

0,1996 г сух. вещ. дали 0,0726 г Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Найдено %: Na 11,78

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>. Вычислено %: Na 12,20

При сушке яркожелтая соль сначала окрашивается в красный цвет, который затем переходит в буровато-желтый. Безводная соль очень легко (уже при 120°) вновь притягивает влагу из воздуха, переходя в красный гидрат.

Бариевая соль нитрозосоединения получалась из натриевой соли действием хлористого бария. Оранжево-желтые длинные иглы, трудно растворимые в воде. Для анализа вещество кристаллизовалось из воды.

0,5043 г вещ. при 120° потеряли 0,0523 г

Найдено %: H<sub>2</sub>O 10,37

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>Ba·3H<sub>2</sub>O. Вычислено %: H<sub>2</sub>O 10,34

0,2002 г сух. вещ. дали 0,0996 г BaSO<sub>4</sub>

Найдено %: Ba 29,28

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>Ba. Вычислено %: Ba 29,27

2-Нитрозо-1-нафтол-4,6-дисульфокислота образуется также при действии соляной кислоты на диоксим 1,2-дикето-1,2,3,4-тетрагидронафталин-4,6-дисульфокислоты (см. ниже).

Раствор 1,0 г диоксима в 10 см<sup>3</sup> воды в течение 10 мин. вносился в кипящую смесь 1 см<sup>3</sup> соляной кислоты с 35 см<sup>3</sup> воды; после смешения жидкость кипятилась еще 15 мин. Раствор, окрасившийся в желто-оранжевый цвет, фильтровался, нейтрализовался бикарбонатом натрия до слабокислой реакции и упаривался на водяной бане до малого объема. По охлаждении выпали желтые иглы реакционного продукта. Выход 0,61 г.

Для анализа продукт переводился в бариевую соль.

0,3342 г вещ. при 120° потеряли 0,0350 г

Найдено %: H<sub>2</sub>O 10,47

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>Ba·3H<sub>2</sub>O. Вычислено %: H<sub>2</sub>O 10,34

0,2020 г сух. вещ. дали 0,0998 г BaSO<sub>4</sub>

Найдено %: Ba 29,07

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>Ba. Вычислено %: Ba 29,27

Для доказательства строения нитрозосоединения оно переводилось в 2-амино-нафтол-4,6-дисульфокислоту, свойства которой сравнивались с 1-амино-2-нафтол-6-дисульфокислотой, затем обе аминафтолдисульфокислоты переводились в 1,2-нафтохинон-4,6-дисульфокислоту, из которой в обоих случаях была получена -фениламино-1,2-нафтохинон-6-сульфокислота.



## 2-Амино-1-нафтол-6-дисульфокислота

К суспензии 8,26 г Na-соли нитрозосоединения в 20 см<sup>3</sup> воды, нагретой до 50°, при размешивании, в один прием прибавлялся нагретый до 50° раствор 18 г хлористого олова в 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты уд. в. 1,19. Температура смеси резко повышается до 82°, жидкость в первый момент окрашивается в темнорусый цвет, а затем почти обесцвечивается. По охлаждении до 45° начинают выпадать длинные бесцветные иглы аминсоединения. После полного охлаждения осадок фильтруется, слабо промывается разбавленной соляной кислотой, затем водой и спиртом; вес его 6,92 г; добавлением поваренной соли из фильтрата можно выделить еще 1,07 г. Общий выход 7,99 г (92% теории).

Продукт состоит из бесцветных длинных игл, легко растворимых в холодной воде и немного растворимых в спирте. В чистом состоянии, на воздухе, он почти не изменяется, не вполне очищенный или влажный — быстро окрашивается в фиолетовый цвет. Щелочные растворы вещества на воздухе быстро окрашиваются в зеленый цвет, переходящий при подкислении в красно-фиолетовый.

Диазосоединение его (получается действием  $\text{NaNO}_2 + \text{CuSO}_4$  на водную суспензию с последующим подкислением соляной кислотой и высаливанием хлористым калием) представляет желтые иглы и при сочетании с резорцином в содовой среде дает фуксиново-красную окраску. Для анализа вещество кристаллизовалось из воды; оно является кислой натриевой солью аминафтаолдисульфокислоты.

0,4028 г вещ. при 150° потеряли 0,0843 г

0,1944 г " дали 0,0317 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Найдено %:  $\text{H}_2\text{O}$  20,92; Na 5,28

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{NS}_2\text{Na} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %:  $\text{H}_2\text{O}$  20,87; Na 5,34

## 1-Амино-2-нафтол-4,6-дисульфокислота

Эта кислота получалась по Бенигеру<sup>9</sup> действием соляной кислоты на раствор 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты в 2 мол. бисульфита. Выход 73,8% теории. Бесцветные иглы, легко растворимые в воде, нерастворимые в спирте. В сухом виде устойчиво на воздухе и быстро лиловет во влажном состоянии. Щелочной раствор быстро бурет на воздухе, при подкислении раствора цвет его переходит в сине-красный. Диазосоединение с резорцином в содовой среде дает красно-фиолетовую окраску. Для анализа вещество растворялось в 5 ч. воды и осаждалось 2 ч. спирта.

0,2194 г вещ. при 150° потеряли 0,0298 г

Найдено %:  $\text{H}_2\text{O}$  13,58

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{NS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %:  $\text{H}_2\text{O}$  13,67

0,1738 г сух. вещ. дали 0,0358 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Найдено %: Na 6,67

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{NS}_2\text{Na}$ . Вычислено %: Na 6,74

Сравнение свойств и составов обеих аминафтаолдисульфокислот показывает, что они не идентичны между собой.

## 1,2-Нафтохинон-4,6-дисульфокислота

а) Из 1-амино-2-нафтол-4,6-дисульфокислоты. Получение производилось по Бенигеру, окислением аминсоединения 38% азотной кислотой. Здесь, как и во всех нижеприведенных случаях окисления аминафтаолсульфокислот для успешного хода реакции полезно к азотной кислоте предварительно прибавит каплю раствора нитрита натрия. Продукт выделялся в виде калиевой соли; выход 70,7% теории.

<sup>9</sup> M. Böniger, Ber. 27, 3053.

Золотисто-желтые иглы, легко растворимые в воде, нерастворимые в спирте. Для анализа вещество кристаллизовалось из воды.

0,5076 г вещ. при 110° потеряли 0,0338 г  
 Найдено %:  $H_2O$  6,66  
 $C_{10}H_4O_8S_2K_2 \cdot 1,5H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  6,41  
 0,2022 г сух. вещ. дали 0,0890 г  $K_2SO_4$   
 Найдено %: K 19,70  
 $C_{10}H_4O_8S_2K_2$ . Вычислено %: K 19,80

б) Из 2-амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислоты. Окисление здесь протекает значительно труднее, чем в вышеописанном случае. При применении 30% и 40% азотной кислоты окисление не доходит до конца и хинон сильно загрязнен посторонними веществами. Более гладко проходит окисление посредством 65% кислоты. Выход калиевой соли — 60% теории.

0,4936 г вещ. при 110° потеряли 0,0326 г  
 0,1374 г . дали 0,0568 г  $K_2SO_4$   
 Найдено %:  $H_2O$  6,60; K 18,55  
 $C_{10}H_4O_8S_2K_2 \cdot 1,5H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  6,41; K 18,52

#### 4-Фениламино-1,2-нафтохинон-6-сульфокислота

Конденсация 1,2-нафтохинон-4,6-дисульфокислоты с анилином в общем производилась по Бенигеру. К раствору 1,05 г K-соли дисульфокислоты в 10 см<sup>3</sup> воды при 40° прибавлялось 0,35 г анилина (50% избыток). Жидкость, окрасившаяся в интенсивный красный цвет, размешивалась при 35—40° 15 мин. и продукт конденсации осаждался прибавлением 1,5 г хлористого калия. По охлаждению осадок фильтровался и слабо промывался водой и спиртом; выход 0,89 г. Продукт неоднороден и состоит из красных аморфных кусочков продукта конденсации и небольшого количества желтого побочного вещества. Побочный продукт легко растворим в воде и легко отмывается промывкой осадка, из промывных вод он выделяется обратно в виде желтых игл от прибавки спирта или хлористого калия; природа его нами не установлена. Калиевая соль продукта конденсации аморфна и легко растворима в воде; для анализа она действием хлористого бария переводилась бариевую соль.

Длинные темнокрасные иглы, трудно растворимые в холодной воде, нерастворимые в спирте; для анализа вещество кристаллизовалось из воды.

Продукт из 1-амино-2-нафтол-4,6-дисульфокислоты { 0,2184 г вещ. потер. при 110° 0,0300 г  
 0,2020 г . дали 0,0516 г  $BaSO_4$   
 Продукт из 2-амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислоты { 0,2458 г вещ. потер. при 110° 0,0328 г  
 0,2048 г . дали 0,0522 г  $BaSO_4$   
 Найдено %:  $H_2O$ : I 13,74; II 13,35; Ba: I 15,03; II 15,00  
 $[C_{10}H_4(O)_2(NH \cdot C_6H_5) SO_3]_2Ba \cdot 7H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  13,71; Ba 14,95

Сравнение составов и свойств обеих нафтохинондисульфокислот и продуктов конденсации их с анилином показывает, что обе нафтохинондисульфокислоты являются 1,2-нафтохинон-4,6-дисульфокислотами, а, следовательно, наша амино-нафтол-дисульфокислота представляет собой 2-амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислоту.

и оксим 1,2-дикето-1,2,3,4-тетрагидронафталин-4,6-дисульфокислоты

5,5 г высушенной Na-соли 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты (0,02 моля) при 15° растворялись по предыдущему в смеси 50 см<sup>3</sup> воды и 4,15 см<sup>3</sup> раствора бисульфита, содержащих 2,08 г  $NaHSO_3$  (0,02 моля). К профильтрованному буромому раствору прибавлялось 1,5 г солянокислого гидроксилamina (0,022 моля) и 27 г кристаллического ацетата натрия (0,024 моля) и жидкость кипятилась 30 мин. цвет раствора не изменяется, но в конце нагревания проба раствора перестает,



от действия щелочи, выделять зеленую соль нитрозосоединения. Раствор упаривался на водной бане до объема в несколько  $\text{см}^3$ , на поверхности его образовывалась кристаллическая корка и по охлаждению он застывал в кашу, состоящую из тонких игол. Осадок через 20 час. отфильтрован, слабо промыт водой и спиртом. Выход 3,92 г. При прибавлении к фильтрату спирта выделяется темное масло, некристаллизующееся при охлаждении.

Вещество крайне легко растворимо в холодной воде (2:1) и нерастворимо в спирте. Для очистки оно растворялось в 2 ч. воды и осторожно осаждалось 2—3 ч. спирта. Почти бесцветные иглы; с солями закисного железа дает бурое окрашивание.

0,1256 г вещ. при  $100^\circ$  потеряли 0,0152 г  
0,2130 г " дали 0,0672 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Найдено  $\%:$   $\text{H}_2\text{O}$  12,10; Na 10,22

$\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NOH})_2\cdot\text{SO}_3\text{Na}\cdot\text{NaHSO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено  $\%:$   $\text{H}_2\text{O}$  12,05; Na 10,27

При действии щелочи на раствор вещества, на холоду, постепенно образуется оранжевое окрашивание; при подкислении такого раствора выделяются светло-желтые иглы Na-соли диоксима 1,2-нафтохинон-6-сульфоукислоты. При нагревании щелочного раствора ощущается запах аммиака и выделяются бесцветные листочки Na-соли ангидрида диоксима. При внесении вещества в кипящую разбавленную соляную кислоту образуется 2-нитрозо-1-нафтол-4,6-дисульфоукислота (см. выше).

Бариевая соль продукта получалась из натриевой соли действием хлористого бария. Почти бесцветные призмы, трудно растворимые в холодной воде; раствор с солями закисного железа дает бурую окраску. Для анализа продукт кристаллизовался из воды.

Вещество при  $100^\circ$  теряет  $4\frac{1}{2}$  мол. воды, при  $150^\circ$  теряет 6 мол. воды.

I 0,5000 г вещ. при  $150^\circ$  потеряли 0,0914 г

II 0,1988 г " дали 0,0779 г  $\text{BaSO}_4$

III 0,2014 г сух. вещ. дали 0,0968 г  $\text{BaSO}_4$

Найдено  $\%:$  I  $\text{H}_2\text{O}$  18,28; II Ba 23,05; III Ba 28,29

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Ba}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено  $\%:$   $\text{H}_2\text{O}$  18,20; Ba 23,15

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Ba}$ . Вычислено  $\%:$  Ba 28,31

### Диоксим 1,2-нафтохинон-6-сульфоукислоты и его ангидрид

Полученный по предыдущему раствор продукта взаимодействия бисульфитного соединения 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфоукислоты с гидросиламином в присутствии ацетата натрия охлаждался до  $15^\circ$  и обрабатывался раствором 4 г едкого натрия в 8  $\text{см}^3$  воды; при этом температура повышается до  $20—25^\circ$ . Раствор размешивался 15 мин., цвет его при этом из буроватого переходил в оранжевый. К охлажденной до  $15^\circ$  жидкости постепенно прибавлялась смесь 17  $\text{см}^3$  30% соляной кислоты и 20  $\text{см}^3$  воды; при этом выпадал серый кристаллический осадок с одновременным выделением сернистого газа. Осадок отфильтрован и слабо промыт водой. Выход 3,93 г (54% теории). Большое количество вещества, находящегося в фильтрате, трудно выделяется в чистом состоянии. Для очистки продукт кристаллизовался из воды. Светложелтые иглы, очень легко растворимые в холодной воде, нерастворимые в спирте. С солями закисного железа дает красно-бурое окрашивание. Легко растворимо в щелочах с оранжевым цветом, при нагревании щелочного раствора при  $50^\circ$  выделяется Na-соль ангидрида диоксима.

0,3930 г вещ. при  $110^\circ$  потеряли 0,0786 г

0,2052 г " дали 0,0414 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Найдено  $\%:$   $\text{H}_2\text{O}$  20,00; Na 6,53

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено  $\%:$   $\text{H}_2\text{O}$  19,89; Na 6,35

Для получения ангидрида диоксима 1,2-нафтохинон-6-сульфоукислоты полученный по предыдущему щелочной раствор диоксима 1,2-нафтохинон-6-сульфоукислоты не подкислялся, а кипятился в течение 15 мин. Оранжевый

цвет раствора перешел в бурый, появился запах аммиака и начали выпадать пластинки продукта. По охлаждении осадок отфильтрован и слабо промыт водой, вес его 4,71 г (76,4% теории). Для очистки продукт кристаллизовался из воды.

Na-соль образует бесцветные треугольные пластинки, хорошо растворимые в холодной воде, нерастворимые в спирте. Раствор вещества не дает окраски с солями железа.

0,4932 г вещ. при 120° потеряли 0,0586 г  
 Найдено %:  $H_2O$  11,88  
 $C_{10}H_5O_4N_2SNa \cdot 2H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  11,69  
 0,2048 г сух. вещ. дали 0,0536 г  $Na_2SO_4$   
 0,2272 г " " 21,0 см<sup>3</sup> N (15°, 738 мм)  
 Найдено %: Na 8,48; N 10,42  
 $C_{10}H_5O_4N_2SNa$ . Вычислено %: Na 8,46; N 10,30

### 1-Нитрозо-2-нафтол-7-сульфо-кислота

Исходным материалом служила техническая соль F, перекристаллизованная из воды. Выход при нитрозировании (в условиях, применявшихся для соли Шеффера) 92,6% теории. Для очистки продукт кристаллизовался из воды; длинные желтые иглы, довольно трудно растворимые в холодной воде.

0,4996 г вещ. при 110° потеряли 0,0592 г  
 Найдено %:  $H_2O$  11,85  
 $C_{10}H_6O_5NSNa \cdot 2H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  11,57  
 0,2266 г сух. вещ. дали 0,0570 г  $Na_2SO_4$   
 Найдено %: Na 8,15  
 $C_{10}H_6O_5NSNa$ . Вычислено %: Na 8,36

### 2-Нитрозо-1-нафтол-4,7-дисульфо-кислота

Получение производилось из Na-соли 1-нитрозо-2-нафтол-7-сульфо-кислоты в условиях, аналогичных для 2-нитрозо-1-нафтол-4,6-дисульфо-кислоты; при реакции бисульфитного соединения с гидросиламином применялось разбавление в 2 раза большее. По окончании реакции выделяется приблизительно  $\frac{1}{3}$  общего количества продукта, большая же часть его может быть выделена упариванием фильтрата и последующим высаливанием. Общий выход из 6,22 г исходного вещества 7,79 г (90,3% теории).

Na-соль нитрозосоединения образует длинные желтые иглы, легко растворимые в холодной воде, нерастворимые в спирте. При восстановлении цинковой пылью в присутствии следов уксусной кислоты дает бесцветный раствор, на воздухе окрашивающийся сначала в бурый, а затем в синий цвет, переходящий от кислот в красный, а от щелочей в зеленый цвет. При действии щелочи дает оранжево-красный раствор. Для очистки продукт кристаллизовался из воды.

0,3986 г вещ. при 150° потеряли 0,0498 г  
 Найдено %:  $H_2O$  12,49  
 $C_{10}H_5O_8NS_2Na_2 \cdot 3H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  12,53  
 0,2926 г сух. вещ. дали 0,1096 г  $Na_2SO_4$   
 Найдено %: Na 12,14  
 $C_{10}H_5O_8NS_2Na_2$ . Вычислено %: Na 12,20

Бариевая соль нитрозосоединения получалась действием хлористого бария на натриевую соль. Оранжевые или желто-коричневые иглы, трудно растворимые в воде.

0,3116 г вещ. при 150° потеряли 0,0324 г  
 0,2386 г " дали 0,1069 г  $BaSO_4$   
 Найдено %:  $H_2O$  10,40; Ba 26,36  
 $C_{10}H_5O_8NS_2Ba \cdot 3H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  10,35; Ba 26,32

Реакция бисульфитного соединения с гидросиламином в уксуснокислой среде проводилась в условиях, аналогичных для случая нитрозошефферовой кислоты



После реакции раствор не изменил цвета, но перестал показывать реакции нитрозо-нафтолсульфокислоты. При упаривании раствора образуется бурая, вязкая некристаллизующаяся масса. При действии спирта на водный раствор выпадает темное масло, частично закристаллизовывающееся после 15-дневного стояния. Отделенное от водно-спиртового слоя вещество после высушивания в вакууме окрашено в буроватый цвет, крайне легко растворимо в воде, из раствора добавкой спирта выделяется в виде масла. Вещество с солями железа дает бурую окраску. При внесении водного раствора в кипящую разбавленную соляную кислоту появляется оранжевое окрашивание, и жидкость, после прибавления ацетата натрия, дает зеленое окрашивание с солями железа. При умеренном нагревании щелочного раствора и последующем подкислении выпадает Na-соль диоксида 1,2-нафтохинон-7-сульфокислоты, при кипячении щелочного раствора образуется ангидрид диоксида.

Доказательство строения нитрозосоединения производилось аналогично вышеописанному случаю.

## 2-Амино-1-нафтол-4,7-дисульфокислота

8,62 г кристаллической Na-соли 2-нитрозо-1-нафтол-4,7-дисульфокислоты восстанавливались хлористым оловом. Выход 6,29 г (77,8% теории).

Вещество получается в виде кислой натриевой соли. Бесцветные иглы, во влажном состоянии принимающие лиловатый оттенок, довольно легко растворимые в холодной воде, трудно в спирте. Щелочной раствор быстро окрашивается в зеленый цвет, при подкислении переходящий в красно-фиолетовый. Диазосоединение с резорцином в содовой среде дает синевато-красную окраску. Для очистки продукт кристаллизовался из воды.

0,5034 г вещ. при 150° потеряли 0,0794 г  
Найдено %: H<sub>2</sub>O 15,77  
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>Na·3,5H<sub>2</sub>O. Вычислено %: H<sub>2</sub>O 15,59  
0,2344 г сух. вещ. дали 0,0476 г Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Найдено %: Na 6,58  
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>Na. Вычислено %: Na 6,74

Для сравнения действием сернистой кислоты на 1-нитрозо-2-нафтол-7-сульфокислоту по Бенигеру была получена 1-амино-2-нафтол-4,7-дисульфокислота. Выход достигает 92,4% теории.

Вещество получается в виде кислой натриевой соли. Бесцветные иглы, довольно трудно растворимые в воде, нерастворимые в спирте, во влажном состоянии приобретают фиолетовый цвет. Щелочной раствор буреет на воздухе, при подкислении цвет переходит в красно-фиолетовый. Диазосоединение с резорцином в содовой среде дает темно-фиолетовую окраску. Для очистки вещество кристаллизовалось из воды.

0,5052 г вещ. при 150° потеряли 0,0586 г  
0,2048 г . дали 0,0374 г Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Найдено %: H<sub>2</sub>O 11,60; Na 5,91  
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>Na·2,5H<sub>2</sub>O. Вычислено %: H<sub>2</sub>O 11,66; Na 5,96

Сравнение показывает, что сульфокислоты не идентичны между собой.

## 1,2-Нафтохинон-4,7-дисульфокислота

Получалась окислением вышеуказанных аминафтол-4,7-дисульфокислот азотной кислотой по Бенигеру. Продукт изолировался в виде калиевой соли. При окислении 1-амино-2-нафтол-4,7-дисульфокислоты выход достигает 98,8% теории; при окислении изомера, идущем медленнее, выход — 94,2% теории.

Маленькие золотисто-желтые иглы, довольно легко растворимые в воде, нерастворимые в спирте. Водный раствор быстро разлагается, окрашиваясь в бурый цвет. Для очистки вещество кристаллизовалось из воды.

- I. Из 1-амино-2-нафтол-4,7-дисульфокислоты { 0,4958 г вещ. при 120° потеряли 0,0102 г  
 0,2006 г сух. вещ. дали 0,0890 г  $K_2SO_4$
- II Из 2-амино-1-нафтол-4,7-дисульфокислоты { 0,4960 г вещ. при 120° потеряли 0,0110 г  
 0,2016 г сух. вещ. дали 0,0882 г  $K_2SO_4$
- Найдено %:  $H_2O$  I 2,06; II 2,22; K I 19,91; II 19,63  
 $C_{10}H_4O_8S_2K_2 \cdot 0,5H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  2,23  
 $C_{10}H_4O_8S_2K_2$ . Вычислено %: K 19,85

#### 4-Фениламино-1,2-нафтохинон-7-сульфо-кислота

Получалась конденсацией K-соли 1,2-нафтохинон-4,7-дисульфокислоты с анилином; выход продукта 70,0% теории.

Калиевая соль, яркокрасные пластинки с зеленоватым металлическим блеском, довольно трудно растворимые в воде, очень трудно в спирте. Для очистки кристаллизовалась из воды. Сушка при 110° показала отсутствие кристаллизационной воды.

- I. Из 1-амино-2-нафтол-4,7-дисульфокислоты { 0,1970 г вещ. дали 0,0470 г  $K_2SO_4$   
 Найдено %: K 10,70
- II. Из 2-амино-1-нафтол-4,7-дисульфокислоты { 0,1964 г вещ. дали 0,0464 г  $K_2SO_4$   
 Найдено %: K 10,60
- $C_{10}H_4O_2 \cdot SO_3K \cdot NHC_6H_5$ . Вычислено %: K 10,65

Одинаковые состав и свойства обеих нафтохинонсульфо-кислот и продуктов конденсации их с анилином показывают, что наша аминафтолдисульфокислота является 2-амино-1-нафтол-4,7-дисульфокислотой, а исходное нитрозосоединение — 2-нитрозо-1-нафтол-4,7-дисульфокислотой.

#### Диоксим 1,2-нафтохинон-7-сульфо-кислоты и его ангидрид

Диоксим 1,2-нафтохинон-7-сульфо-кислоты получался аналогично диоксиму 1,2-нафтохинон-6-сульфо-кислоты. В данном случае обработку щелочью необходимо вести при 50° в течение 30 мин. Выход Na-соли 75,7% теории.

Светложелтые иглы, легко растворимые в воде, нерастворимые в спирте. С солями закисного железа дает бурое окрашивание. Щелочные растворы оранжево-красного цвета, при нагревании до 80° желтеют и выделяют по охлаждению Na-соль ангидрида диоксима.

- 0,5047 г вещ. при 100° потеряли 0,1001 г  
 Найдено %:  $H_2O$  19,84
- $C_{10}H_7O_5N_2SNa \cdot 4H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  19,89
- 0,1946 г сух. вещ. дали 0,0461 г  $Na_2SO_4$   
 Найдено %: Na 7,67
- $C_{10}H_7O_5N_2SNa$ . Вычислено %: Na 7,93

Ангидрид диоксима получался аналогично ангидриду диоксима 1,2-нафтохинон-6-сульфо-кислоты. Выход натриевой соли 82,6% теории. Бесцветные иглы, легко растворимые в холодной воде, бесцветный раствор не дает окраски с солями железа.

- 0,4990 г вещ. при 120° потеряли 0,0824 г  
 Найдено %:  $H_2O$  16,51
- $C_{10}H_5O_4N_2SNa \cdot 3H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  16,57
- 0,2182 г сух. вещ. дали 0,0568  $Na_2SO_4$   
 Найдено %: Na 8,43
- $C_{10}H_5O_4N_2SNa$ . Вычислено %: Na 8,45

Поступило в Редакцию  
 25 марта 1934 г.



## О ДЕЙСТВИИ МАГНИЙБРОМФЕНИЛА НА ДИХЛОРИОДАРИЛЫ

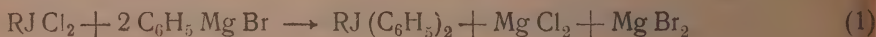
Н. Н. Мельников

Из лаборатории органической химии МИТХТ (б. 2 МГУ)

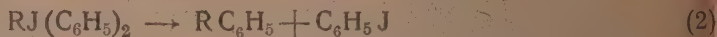
Взаимодействие металлорганических соединений с дихлориодарилами изучалось различными авторами. Так, Willgerad<sup>1</sup> изучая взаимодействие этих соединений с соединениями ртути, нашел, что оно протекает с образованием соединений трехвалентного иода; Lochmann<sup>2</sup> изучил взаимодействие цинкорганических соединений с дихлориодарилами и установил, что оно протекает с образованием иодарила. Позднее Herworth<sup>3</sup> и Zappi<sup>4</sup> с сотрудниками изучили взаимодействие магнийбромэтила, магнийиодметила, магнийбромфенила и димагнийдибромпентаметилена с дихлориодбензолом. Тем не менее механизм этого взаимодействия оставался не совсем ясным, поэтому нами была повторена работа Herworth'a в части, касающейся взаимодействия магнийбромфенила с дихлориодарилами. Реакция магнийбромфенила проводилась с дихлориодбензолом и дихлориодтолуолом.

В результате реакции были выделены следующие продукты; в первом случае — хлорбензол, бромбензол, иодбензол, дифенил, хлористый дифенилиодоний; во втором — хлорбензол, бромбензол, иодтолуол, дифенил, парафенилтолуол, фенилтолилиодоний, что не совсем согласуется с опытами других исследований.

Взаимодействие магнийбромфенила с дихлориодбензолом и дихлориодтолуолом возможно выразить следующей основной схемой реакции:



с образованием нестойкого трифенилиода, который затем может распадаться и вступать во вторичные реакции с образованием различных продуктов, обнаруженных при реакции по следующим схемам:



Образование дифенила и фенилтолуола возможно объяснить за счет вторичной реакции между иодарилем и магнийбромфенилом.

Образование хлористого дифенилиодония и хлористого фенилтолилиодония могло произойти при разложении магнийорганического комплекса соляной кислотой по следующей схеме:



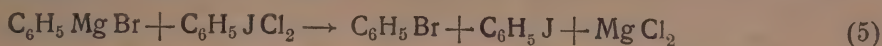
<sup>1</sup> Willgerad, Ber. **30**, 56 (1897); **31**, 915 (1898).

<sup>2</sup> Lochmann, Ber. **30**, 887 (1897).

<sup>3</sup> Herworth, Soc. 1244 (1921).

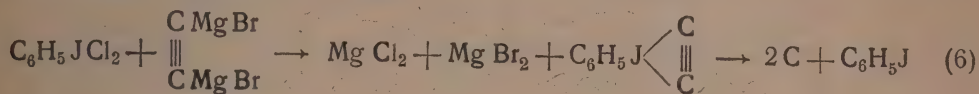
<sup>4</sup> Zappi Degiorgi, Bull. (4) **49**, 1035 (1931); Ann. Asoc. quim. Argentina. **19**, 16 (1931).

Образование при реакции бромбензола является не совсем понятным; оно, повидимому, образуется за счет окисления магнийбромфенила дихлориодбензолом по схеме, приводимой Нерworth'ом:



Также была проведена реакция между дихлориодбензолом и димагнийдибром-ацетиленом, которая протекает по весьма сложному пути, с образованием целого ряда соединений трехвалентного иода, которые чрезвычайно трудно поддаются разделению.

При этой реакции имеет место образование свободного углерода, что еще не наблюдалось при реакциях магнийорганических соединений. В этом случае реакция, повидимому, протекает по схеме:



Исследование этой реакции еще не совсем закончено.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Дихлориодбензол и магнийбромфенил

К эфирному раствору 0,5 г-мол. магнийбромфенила при охлаждении льдом постепенно прибавлено 70 г (0,25 г-мол.) дихлориодбензола, приготовленного хлорированием иодбензола в хлороформенном растворе. По прошествии бурной реакции раствор оставлен на сутки при комнатной температуре, после чего магний-органический комплекс разрушен разбавленной соляной кислотой.

Эфирный слой отделен от водного слоя, отфильтрован осадок, оказавшийся хлористым дифенилиодонием.

Эфирная вытяжка высушена хлористым кальцием и по отгонке эфира подвергнута фракционированию. После многократной фракционировки в вакууме и при обычном давлении получены следующие вещества:

Хлорбензол (около 8 г):

т. кип. = 131—132°;  $d_4^{20} = 1,105$ ;  $n_D^{20} = 1,5245$

Бромбензол (около 12 г):

т. кип. = 153—155°;  $d_4^{20} = 1,4895$ ;  $n_D^{20} = 1,5594$

Иодбензол (около 20 г):

т. кип. = 184—185°;  $d_4^{20} = 1,8230$ ;  $n_D^{20} = 1,6175$

Дифенил (около 2 г); т. пл. 70°; смешанная проба с чистым дифенилом депрессии не дала.

Реакция сильно-зависит от условий охлаждения и быстроты проведения; при различных опытах получены весьма отличающиеся количества выделенных веществ.

### 2. Парадихлориодтолуол и магнийбромфенил

В условиях предыдущего опыта проведена реакция с 0,5 г-мол. магнийбромфенила и 75 г дихлориодтолуола. Продукты выделялись аналогично.

Получено хлористого фенилтолиидония около 12 г; хлорбензола с т. кип. 31—133°,  $d_4^{20} = 1,1048$  около 5 г; бромбензола с т. кип. 151—153°,  $d_4^{20} = 1,4866$  около 7 г; парадихлориодтолуола т. пл. 29° и т. кип. 210° около 10 г.

После многократной кристаллизации выделенного из остатка при перегонке в вакууме смеси галоидопроизводных вещества из лигроина и спирта выделено около 1 г дифенила с т. пл. 70° и около 0,5 г парафенилтолуола с т. пл. 46—47°.

Реакция так же, как и в предыдущем случае, сильно зависит от условий ее проведения.

Поступило в Редакцию

29 марта 1934 г.



## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗО — НИККЕЛЬ

Д. Степанов, Ф. Маршак и Е. Белякова

Вопрос об одновременном осаждении никкеля и железа на катоде имеет как практическое значение — в области гальваностегии, так и теоретический интерес. Исследования Тоерфера<sup>1</sup>, Küster'a<sup>2</sup>, Engemann'a<sup>3</sup> и Glasstone'a<sup>4</sup> показали, что при выделении сплава Fe—Ni из сульфатных растворов осадки содержат относительно больше железа, чем раствор. То же наблюдали Stout и Carol<sup>5</sup> при выделении сплава из цианистых растворов. Повышение температуры и увеличение кислотности раствора вызывают увеличение содержания никкеля в осадке. Работа Glasstone'a и Symse'a<sup>6</sup>, которые вели электролиз в присутствии органических буферов, с угольными анодами, изолируя, во избежание окисления раствора, катодное пространство от анодного, подтвердила основные выводы предыдущих исследований; в отношении же кислотности растворов они нашли, в противоположность Engemann'у, что она остается без влияния на состав отложения. По вопросу о влиянии плотности тока не имеется достаточной согласованности. Так, Тоерфер нашел, что от 0,7 до 7 А/дм<sup>2</sup> содержание Ni в отложении растёт. Küster утверждает, что от весьма низких плотностей до 0,085 А/дм<sup>2</sup>, наоборот, содержание железа в отложении растёт и, достигнув максимума, начинает падать. Engemann считает, что при плотности тока от 0,008 до 5 А/дм<sup>2</sup> железо в отложении растёт, сначала быстро, потом медленно, затем либо останавливается, либо падает. По механическим свойствам осадки во всех случаях обнаруживали крайнюю хрупкость и никакой механической обработке не поддавались.

В настоящей работе мы задались целью дополнить имеющиеся экспериментальные данные, выделяя сплав Fe—Ni из смеси сульфатов железа и никкеля в присутствии проводящих солей и коллоидов и пользуясь растворимыми смешанными анодами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Условия работы

В качестве основного электролита служила смесь сульфатов железа и никкеля в разных меняющихся соотношениях при постоянной общей концентрации, равной 1,3 н. Добавками служили: сульфат аммония 0,2 н., хлористый никкель 0,01 н. и хлориды Fe<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> в количестве 0,003%. Аноды состояли из полосок железа и никкеля; катодом служила травленная железная пластинка из тонкой жести. Электролизер — аккумуляторный банк, емкостью в 900 см<sup>3</sup>. Электролиз вели при обыкновенной температуре без перемешивания. Длительность отложений варьировали от 1 до 40 час.

Контроль электролита и осадков на содержание никкеля производили весовым способом с метилглиоксимом; содержание Fe<sup>2+</sup> определялось титрованием перманганатом.

Исследованию подвергся вопрос о зависимости состава отложений от соотношения катионов в растворе, плотности тока и длительности электролиза. Одновременно велись наблюдения над качеством получаемых отложений.

# Результаты

Зависимость между составом осадков и соотношением катионов железа и никкеля в электролите при плотности тока в  $1 \text{ А/дм}^2$  дана табл. 1 и рис. 1.

Увеличение содержания никкеля в отложении, как и в предыдущих исследованиях, отстает от увеличения его содержания в электролите. Чем больше относительная концентрация никкеля в растворе, тем сильнее деполляризирующее влияние, которое никкель оказывает на выделение железа.

ТАБЛИЦА 1

Концентрация электролита в экв./л		Ni <sup>++</sup>	Fe <sup>++</sup>	Ni <sup>++</sup> + Fe <sup>++</sup> в электролите в %	% никкеля в осадке	Ni Ni + Fe в осадке в %
Ni <sup>++</sup>	Fe <sup>++</sup>					
0,51	0,90			36	15,7	16
0,76	0,70			52	24,1	24
0,98	0,46			70	36,1	36
1,06	0,30			78	50,3	50
1,31	0,20			87	64,4	60
1,28	0,10			93	80,4	80

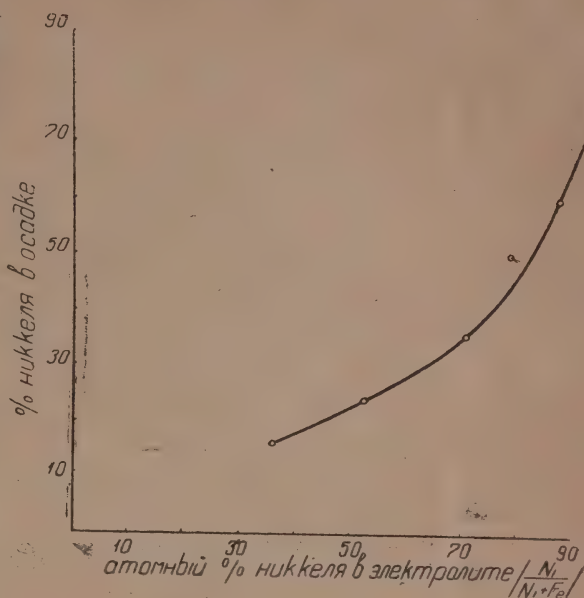


Рис. 1.

Преимущественное высаживание железа, а также возможность получения всей гаммы соотношений никкеля и железа в отложении может в известной степени служить доводом за то, что получаемое электролитическое отложение представляет непрерывный ряд твердых растворов, столь свойственных в группе железа.

Зависимость состава осадка от длительности электролиза дана табл. 2 и рис. 2.

ТАБЛИЦА 2

Ni <sup>++</sup> + Fe <sup>++</sup> в электрол. в %	Процент никкеля в осадке за		
	2 часа	6 час.	18 час.
36	15,7	19,1	19,0
52	24,3	25,5	26,8
70	36,1	34,5	36,9
78	50,2	51,4	49,9
87	64,1	59,3	58,2
93	80,3	80,6	73,3

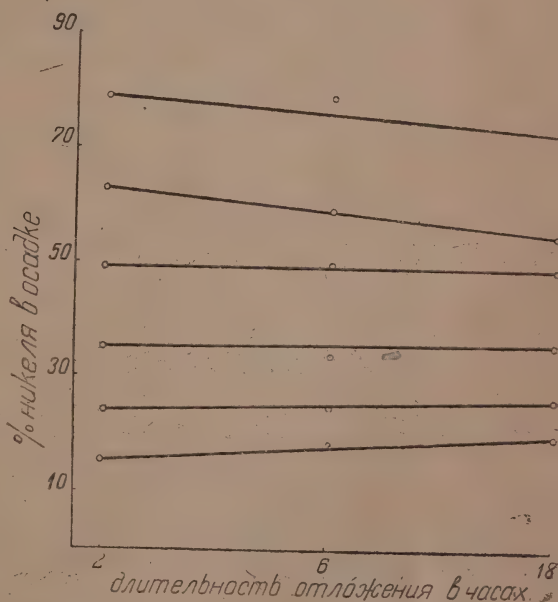


Рис. 2.

Характерно, что направление кривых меняется в связи с переходом от электролитов с малым содержанием никкеля (и соответственно большим содержанием



железа) к электролитам с большим содержанием никкеля. Увеличение содержания никкеля в осадках в первом случае и падение его во втором является, очевидно, результатом концентрационной поляризации. По утверждениям некоторых исследователей <sup>7</sup> с увеличением длительности электролиза количество никкеля растет, асимптотически приближаясь к предельному значению. Это утверждение можно объяснить, по видимому, только тем, что были исследованы растворы с меньшим содержанием никкеля.

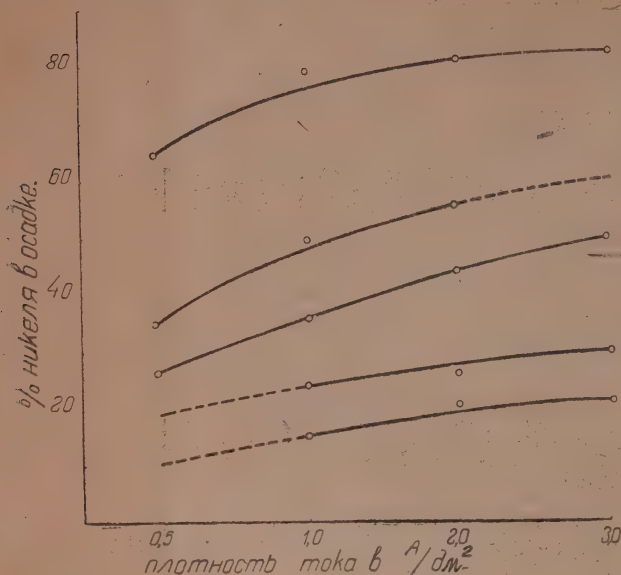


Рис. 3.

ТАБЛИЦА 3

№ п.п.	Ni + Fe в электро- лите в %	Процент никкеля в осадке при плотн. тока $A/dm^2$			
		0,5	1	2	3
I	36	—	15,7	20,30	21,1
II	52	—	24,1	26,5	29,6
III	70	26,7	36,1	44,6	51,0
IV	78	35,5	50,3	55,35	—
V	36	66,3	80,4	82,3	84,3

Влияние катодной плотности тока исследовано нами от 0,5  $A/dm^2$ . Результаты представлены табл. 3 и рис. 3.

В исследованных пределах с увеличением плотности тока содержание никкеля в отложении растет; очевидно катодная поляризация железа растет сильнее, чем катодная поляризация никкеля.

### Характеристика отложений

Отложения в большинстве случаев получа-

ТАБЛИЦА 4

№ п.п.	Ширина царапины в микронах при нагрузке г	
	5	10
19,1	59,3	62,3
25,5	57,6	60,9
34,5	54,3	59,9
51,4	53,3	56,6
59,3	46,9	54,3
81,6	44,6	53,3

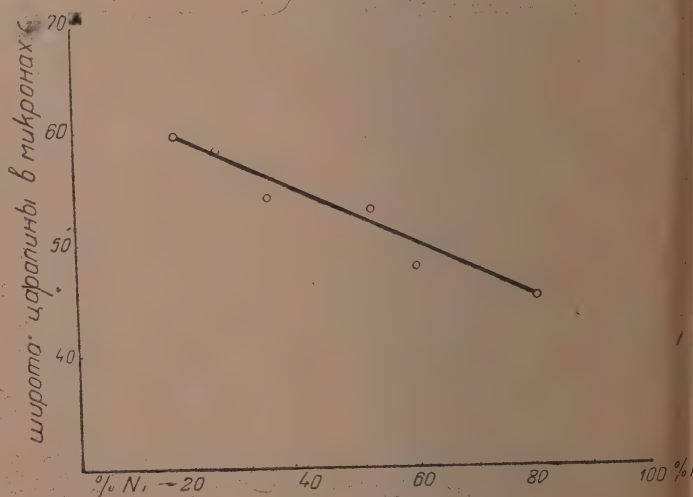


Рис. 4.

лись ровные, гладкие, мелкокристаллические (см. рис. 5), плотно прилегающие основному слою. Внутренняя структура, слегка выявленная травлением в 2% пириновой кислоте, обнаруживает слоистое строение осадков (см. рис. 6). По цве-

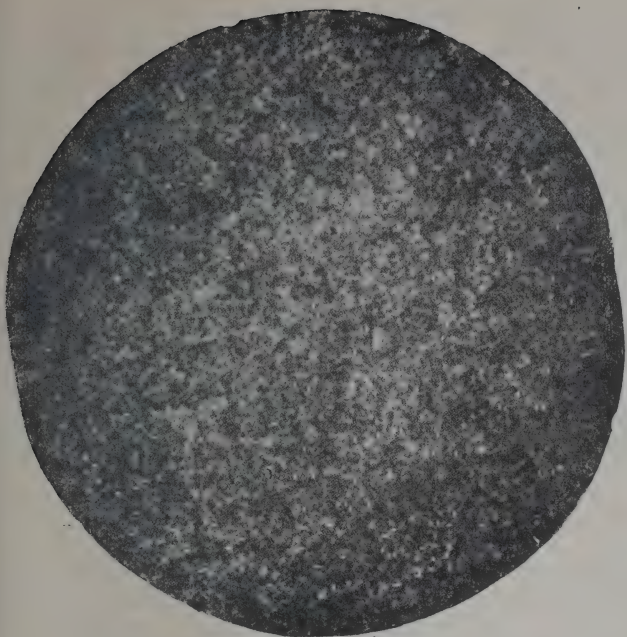


Рис. 5.

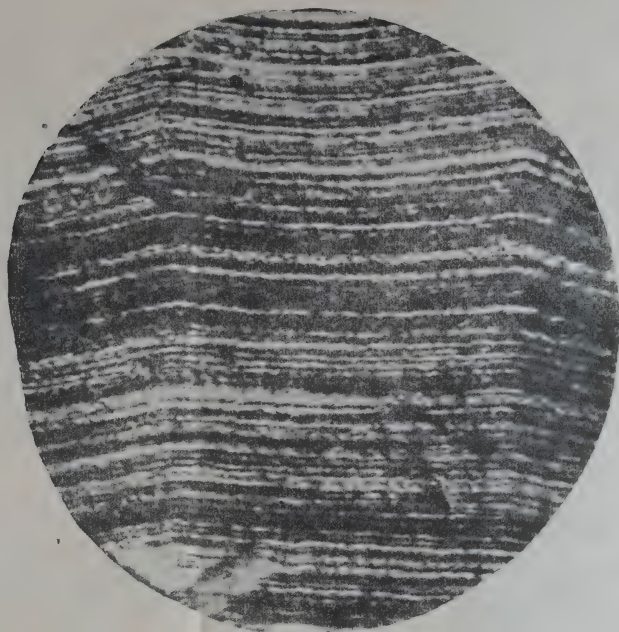


Рис. 6.

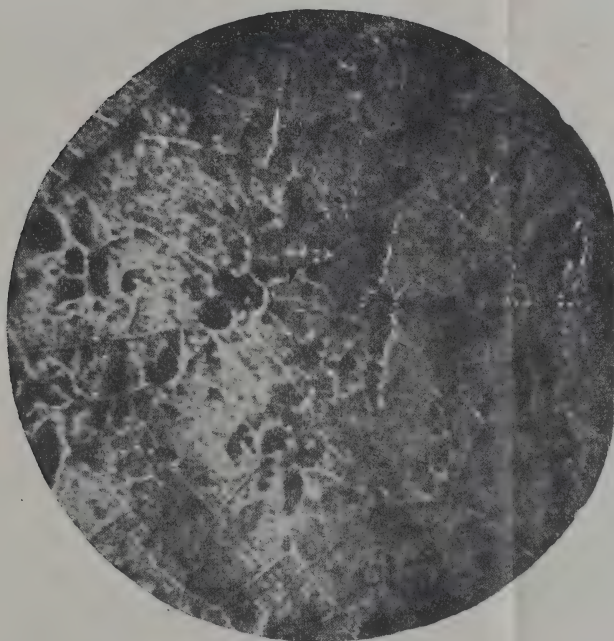


Рис. 7.



UNIVERSITY OF ILLINOIS  
LIBRARY-CHEMISTRY

отложения напоминают электролитический никкель или железо, в зависимости от обладания того или иного компонента. Тонкие отложения, порядка 0,02—0,03 мм, отличаются эластичностью, допуская неоднократный сгиб на 180°. Более толстые отложения, порядка 2—3 мм, бывают иногда испещрены воронкообразными углублениями — следы приставших пузырьков водорода. Эти осадки отличаются хрупкостью, особенно на краях. По твердости отложения несколько превосходят железо, напоминая мягкую сталь при 10% содержании никкеля в сплаве. Измерение твердости методом нанесения царапины по Мартенсу, показало, что с увеличением никкеля твердость отложения возрастает (см. табл. 4 и рис. 4).

Чем выше содержание никкеля в сплаве, тем меньше ширина черты, тем тверже, следовательно, сплав. В редких случаях без видимой причины при небольшом содержании никкеля свежеполученные или же долго полежавшие отложения самопроизвольно растрескиваются (см. рис. 7). С увеличением плотности тока осадки приобретали более светлый оттенок, соответственно увеличению содержания в них никкеля. При недлительном электролизе можно повышать плотность тока до 10 А/дм<sup>2</sup> несколько больше без ущерба для качества отложений.

### В ы в о д ы

1. Исследованы электролитические отложения, получаемые при одновременном делении на катоде железа и никкеля из смешанных растворов простых солей в присутствии коллоидов и проводящих солей.

2. Получаемые отложения вполне равномерны, мелкокристалличны, прочно прилегают к основному слою, при небольшой толщине эластичны.

3. В отличие от прежних исследований выявлено, что при длительном электролизе из растворов с небольшой концентрацией никкеля содержание его в отложении растет; при значительной концентрации никкеля в электролизе, наоборот, содержание его в осадке с течением времени падает.

Поступило в Редакцию

31 марта 1934 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Zts. Elektroch. 6, 342 (1899). — 2. Zts. Elektroch. 7, 257 (1900). — 3. Zts. Elektroch. 17, 30 (1911). — 4. Trans. Far. Soc. 19, 574 (1923). — 5. Trans. Amer. Elektroch. Soc. 58, 357 (1920). — 6. Trans. Far. Soc. 23, 213 (1927). — 7. Kremann — Müller, Elektrolyse u. Polarisation (Bd. 8, T. 2).



## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

IX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА <sup>1</sup>

Е. М. Иофинова-Гольдфейн и С. С. Гурвиц

Андерсоном <sup>2</sup> и особенно Кольтгофом <sup>3</sup> в последнее время подробно разобраны методы определения небольших количеств цианистого водорода. Его работы в основном касаются чувствительности его качественных реакций. На нашей лаборатории они проработаны для количественных определений.

Для надежного определения цианидов необходимо быть уверенным в отсутствии их присутствия, так как при непосредственном количественном определении могут быть допущены существенные ошибки. Так, весьма чувствительная, например качественная реакция с гваяковой тинктурой мало специфична для цианистого водорода, так как, с одной стороны, целый ряд веществ вызывает ее и, обратно, некоторые примеси, нередко сопутствующие цианистому водороду, как например сероводород, ей мешают. Это в большей или меньшей степени относится и к фенолиновой реакции, а также к реакции с пикриновой кислотой. Одной из наиболее специфических качественных реакций является образование берлинской лазни. Оптимальные условия которой по Кольтгофу таковы: к 10 см<sup>3</sup> исследуемого раствора прибавляется около 20 мг ферросульфата и 10 капель 16% раствора систем бикарбоната и карбоната натрия в отношениях 1:1. Все перемешивается, осаждаются стоять на полчаса и затем подкисляется серной кислотой. Чувствительность реакции—2 мг циана в литре раствора, если после подкисления выждать час-полтора. При содержании циана 5 мг/л голубое окрашивание появляется непосредственно после подкисления.

## 1. Колориметрическое определение в виде роданида

Как количественный метод, Кольтгофом рекомендуется колориметрическое определение цианистого водорода в виде роданида. Здесь имеется ряд вариантов. Андерсон к 10 см<sup>3</sup> испытуемого раствора прибавляет капли полисульфидаммония, 2 см<sup>3</sup> 2 н. едкого натра, выпаривает досуха на водяной бане, растворяет в небольшом количестве воды, подкисляет тремя каплями 1 н. соляной кислоты и прибавляет 5 капель 10% раствора хлорного железа. Но при таких условиях работы после подкисления выпадает обильный осадок серы, затушевывающий окраску от хлорного железа.

Иое <sup>4</sup> рекомендует выпаренный с полисульфидом аммония или сульфидом калия или натрия на водяной бане осадок растворять в ацетоне, отделить от осадка после тщательного растирания снова выпарить, новый осадок растворить в од

<sup>1</sup> Статья 8: А. В. Памфилов и С. Л. Каган, Ж. О. Х. 4, вып. 10 (1934).

<sup>2</sup> G. Anderson, Zts. anal. Chem. 55, 463 (1916).

<sup>3</sup> I. M. Kolthoff, Zts. anal. Chem. 57, 1 (1918).

<sup>4</sup> I. H. Yoe, Photometric Chemical Analysis. I vol. Colorimetry. New-York (1928), стр. 16.

и потом к раствору прибавить хлорного железа. По этим указаниям при прибавлении к 5—10 см<sup>3</sup> щелочного раствора цианида от 5 до 10 капель сульфида, экстрагированием осадка после выпаривания 2—5 см<sup>3</sup> ацетона и добавлением к вторично полученному осадку в колориметрической пробирке 5—10 капель хлорного железа или рекомендуемого Кольтгофом насыщенного раствора железомонийных квасцов, дающего более интенсивную окраску) можно, как видно из табл. 1, определить до 0,003 мг цианистого водорода. Во избежание большого количества выпадающей в осадок серы, которая опускается в ацетонную вытяжку и образует затем мешающую определению, следует избегать избытка полисульфида. Удобнее применять не полисульфид, а 4% раствор сульфида калия или натрия. Хотя Иое рекомендует повторять извлечение роданида ацетоном 2—3 раза, но практически это излишне. Вариация количества прибавляемой 5% щелочи в данном случае защитной роли не играет.

Кольтгоф рекомендует после образования роданида осадить избыток сульфида 10% раствором нитрата кадмия и к фильтрату, подкисленному разведенной 10% азотной кислотой, прибавить 5—10 капель 10% раствора хлорида железа.

Удобнее вместо щелочи применять смесь карбоната и бикарбоната натрия. Получающаяся окраска достаточно устойчива (табл. 2).

ТАБЛИЦА 1

Количественное определение в виде роданида

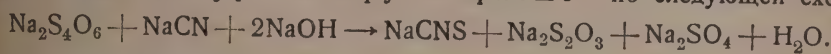
Взято HCN мг	Получено HCN мг
0,0211	0,0208
0,0148	0,0148
0,0120	0,0120
0,0076	0,0090
0,0060	0,0060
0,0021	0,0029

ТАБЛИЦА 2

Влияние времени на родановый метод

Взято HCN мг	15 мин.	Получено через			
		30 мин.	1—3 часа	6 час.	24 час.
0,0060	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060	0,0061
0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0,0093
0,0110	0,0110	0,0110	0,0110	0,0110	0,0110

Перевод цианида в роданид Кольтгоф<sup>1</sup> несколько позднее предложил проводить тетрагидратом натрия в аммиачном растворе. Эта реакция в щелочном растворе протекает по Куртенакеру и Фритше<sup>2</sup> по следующей схеме:



Этот способ перевода в роданид является значительно более простым и удобным, и некоторое осложнение представляет только получение тетрагидрата, которое производится следующим образом.

Измельченный тиосульфат смешивается с эквивалентным количеством измельченного иода, взятого в незначительном избытке. Смесь затирается с минимальным количеством воды в сиропообразный раствор, из которого тетрагидрат осаждается спиртом, взятым в количестве в несколько раз большем объема раствора. Осадок

<sup>1</sup> I. M. Kolthof, Zts. anal. Chem. 63, 188 (1932).

<sup>2</sup> Kurtenacker и Fritsche, Zts. anorg. Chem. 117, 202 (1921).



отсасывается, промывается на фильтре спиртом и из него готовится однопроцентный водный раствор.

Условия определения таковы: к 5—10  $\text{см}^3$  щелочного раствора цианида прибавляется 1  $\text{см}^3$  1% раствора тетратионата, 5 капель 10% аммиака и смесь выдерживается 5 минут на водяной бане при 50—55°. По остывании прибавляется 2  $\text{см}^3$  4 н. азотной кислоты и 5 капель 1 н. раствора хлорного железа. Наблюдения можно производить через 3—5 минут.

ТАБЛИЦА 3

Влияние щелочности в родановом методе.  
Цианид переводится в роданид тетратионатом

	Взято HCN мг	Получено
NaOH 0,1 н. . . . .	0,0181	Ясная розовая окраска
То же . . . . .	0,0145	Незначительно слабее
„ . . . . .	0,0052	
„ . . . . .	0,0036	Слабая розовая
$\text{NaHCO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$	0,0018	0,0017
То же . . . . .	0,0036	0,0036
„ . . . . .	0,0054	0,0054
„ . . . . .	0,0063	0,0063

На чувствительность определений сильно влияет щелочность раствора. Т. е. если взять за единицу интенсивность окраски в 5% растворе едкого натра, то для количеств цианистого калия порядка 0,02 мг интенсивность окраски в 0,1% растворе смеси бикарбоната и карбоната будет в 4 раза больше.

Присутствие ацетатов, сульфитов, нитритов мешает определению. Точно так же мешает определению, усиливая интенсивность окраски, присутствие железа. Перевод цианида в роданид, как показывают Куртенакер и Фритше, количественно идет только в разведенных растворах. При увеличении количества прибавляемого тетратионата образуется осадок.

Из описанных условий работы на наш взгляд более удобно и надежно применение экстрагирования роданида ацетоном.

## 2. Колориметрическое определение пикриновой кислоты

Метод определения цианистых соединений пикриновой кислотой, основанный на образовании оранжево-красной окраски пикроциаминовой кислоты, неоднократно подвергался сильной критике вследствие его недостаточной специфичности и влияния восстановителей. В частности Андерсон считает его практически непригодным. Но, с другой стороны, имеется ряд работ, применяющих этот способ, и сравнительно недавно он был описан Смитом<sup>1</sup> как удобный метод определения небольших количеств цианида. Этим автором показано, что восстановители сказываются заметно в концентрациях, по большей части в несколько десятков раз превышающих концентрацию цианида, и что способ может быть применен с точностью до 1% для количественного определения до 1 мг цианистого водорода. Качественно же он позволяет обнаружить в объеме 25  $\text{см}^3$  цианистый водород в разведении 1 : 20 000. Этот метод был проверен и применяется нами как удобный в практической работе. Для определения необходимы следующие реактивы: 1) насыщенный на холоду раствор пикриновой кислоты; 2) 5% раствор карбоната натрия (едкая щелочь не

<sup>1</sup> R. G. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 51, 1171 (1929).

енима, так как в ее присутствии пикрат сам имеет оранжевую окраску); 3) стандартный раствор цианида. Этот стандартный раствор достаточно устойчив в течение 1—5 дней, но удобнее готовить его свежим. Для приготовления стандартного ряда колориметрические пробирки прибавляется по 1 см<sup>3</sup> 5% раствора карбоната, 1 см<sup>3</sup> раствора пикриновой кислоты и соответствующее количество раствора цианистого калия, приготовляемого, например, из его 0,001 н. раствора, берущегося в количестве от 0,05 до 0,5 см<sup>3</sup> со ступенями по 0,05 см<sup>3</sup>, что дает ряд с концентрацией от 0,00135 до 0,135 мг цианистого водорода с интервалом по 0,00135 мг. Эти пробы нагреваются 5 минут на водяной бане при 70—80°, охлаждаются и разбавляются до объема 15—20 см<sup>3</sup>. Сравнение с родановым методом (табл. 4) показывает достаточно большую чувствительность и не уступающую этому методу точность. Таким образом при соответствующих условиях, т. е. отсутствии относительно больших концентраций восстановителя, способ вполне применим. Для указанных выше условий работы влияние сернистого ангидрида заметно сказывается при его количествах пробе порядка 0,02 мг и выше. Присутствие сероводорода порядка сотых мг дает окраску, соответствующую тысячным мг цианистого водорода, т. е. интенсивности порядка в 10—15 раз меньше.

ТАБЛИЦА 4

Сравнение пикратного и роданового методов

№	Взято HCN мг	Найдено HCN мг пикратным методом	% ошибки	Найдено HCN мг родановым методом	% ошибки
1	0,00486	0,00432	— 11,1	0,00432	— 11,1
2	0,01513	0,00459	— 10,6	0,00513	0
3	0,00702	0,00702	0	0,00702	0
4	0,00567	0,00567	0	0,0054	— 5
5	0,00513	0,00459	— 10,6	0,00459	— 10,6
6	0,00432	0,00405	— 6,3	0,00378	— 12,5
7	0,00297	0,00297	0	0,00297	0

### 3. Нефелометрическое определение

Образование при аргентометрическом определении цианидов осадков, которые в разведенных растворах образуют более или менее устойчивые суспензии, дает возможность нефелометрического определения цианида.

Наиболее простым способом, примененным Андерсоном для качественных определений, будет непосредственное нефелометрирование образующейся мути цианистого серебра. Применяя этот метод для работы без нефелометра в колориметрических пробирках, как это принято в нашей лаборатории, можно получить относительно неплохие результаты (см. табл. 5), хотя эти растворы сравнительно быстро коагулируют, и промежуток времени до определения не должен превышать 20 минут. Определение ведется так: серия стандартов готовится в колориметрических пробирках из смеси 5—10 см<sup>3</sup> 5% едкого натра с соответствующим количеством цианида. Смесь нейтрализуется 0,2 н. азотной кислотой и доливается до объема 10 или 20 см<sup>3</sup> водой. Затем в пробирки прибавляется по 1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора нитрата серебра, смесь перемешивается стеклянной палочкой и нефелометрируется через 15—20 минут. Испытуемые пробы готовятся одновременно со стандартами. Пробы удобнее выдерживать в темноте.

Этот нефелометрический способ несколько чувствительнее, если его применять как видоизмененный Дениже способ Либиха, который заключается в титровании



в аммиачном растворе с иодидом калия в качестве индикатора, причем конец титрования фиксируется по выделению трудно растворимого в аммиаке иодида серебра. Это титрование для определения малых концентраций цианида применяется и в видоизмененной форме, а именно: наблюдается не появление осадка, а просветление исходной мутной эмульсии, приготовленной из раствора аммиака иодида и нитрата серебра. В этом способе весьма существенна концентрация приготовляемой эмульсии и строгое фиксирование количества аммиака и аммонийных солей.

Мы работаем таким образом: стандарты приготовляются одновременно с испытуемыми пробами смешением с едким натром соответствующих растворов цианида с прибавлением к пробам по 2 см<sup>3</sup> эмульсии. Через 5—10 минут пробы сравниваются со стандартами. Табл. 6—7 характеризуют чувствительность методов, устойчивость образующихся эмульсий. Эмульсия готовится из 10 см<sup>3</sup> 0,001 н. нитрата серебра, 2 мл концентрированного аммиака и 5 капель 10% иодида калия в объеме 100 см<sup>3</sup>.

ТАБЛИЦА 5

Прямое нефелометрическое определение

Взято HCN мг	Получено HCN мг
0,024	0,024
0,0271	0,0271
0,0135	0,0144
0,0165	0,0180
0,0090	0,0090
0,0060	0,0070

ТАБЛИЦА 6

Нефелометрическое определение с эмульсией

Взято HCN мг	Получено HCN мг
0,0039	0,0037
0,0063	0,0060
0,0084	0,0090
0,0108	0,0111
0,0127	0,0127
0,0033	0,0033

ТАБЛИЦА 7

Устойчивость эмульсий

Взято HCN мг	Получено через		
	15 мин.	30 мин.	45 мин.
0,0040	0,0040	0,0042	0,0075
0,0060	0,0060	0,0063	0,0075
0,0066	0,0066	0,0070	0,0081
0,0110	0,0110	0,0113	0,0120

Таким образом описанные методы дают возможность количественного определения до 0,003 мг цианистого водорода. Хотя пределы чувствительности отдельных методов не сильно различаются между собой, мы все же предпочитаем в практической работе колориметрические методы и более надежным из них считаем определение с роданистым водородом.

Работа проведена под руководством проф. А. В. Памфилова и Р. В. Тей.

Поступило в Редакцию

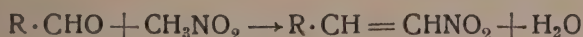
31 марта 1934 г.

<sup>1</sup> И. М. Кольтгоф, Объемный анализ, т. 2, ГХТИ (1933), стр. 239 и след., G. Deigès, Précis de Chimie Analytique, t. I, 6 éd., Paris (1930), стр. 815 и след.

# МЕХАНИЗМ КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ОКСИАЛЬДЕГИДОВ С НИТРОМЕТАНОМ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

С. П. Макаров

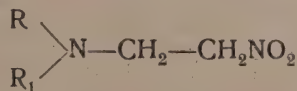
Е. Кневенагель и Л. Вальтер<sup>1</sup> показали, что некоторые ароматические альдегиды конденсируются с нитрометаном в присутствии органических оснований по схеме:



Эта реакция образования  $\omega$ -нитростирола является частью обширного исследования Кневенагеля и его сотрудников по применению органических оснований в различных конденсациях.<sup>2</sup> Аналогичные превращения показаны также И. Гозец<sup>3</sup>, Линдволлем.<sup>4</sup> Метод Кневенагеля особенно пригоден для получения изамещенных  $\omega$ -нитростиролов, так как, в условиях щелочной конденсации, работанной Тиле<sup>5</sup> и Ремфрай,<sup>6</sup> образование их затруднено вследствие сильно осмоления.

Настоящая работа была поставлена с целью изучения механизма этой интеной реакции на примере образования 5-бромванилиденнитрометана (3-метокси-5-бром- $\omega$ -нитростирола) из 5-бромванилина и нитрометана в присутствии иламина и на аналогичном образовании ванилиденнитрометана (3-метокси-4-оксинитростирола).

В работах Генри,<sup>7</sup> а затем Церфа,<sup>8</sup> касающихся конденсаций нитрометана, формальдегида и некоторых аминов, было обнаружено, что с жирными альдегидами в известных условиях образуются продукты, содержащие одновременно и карбо- и аминогруппы, типа:



Аналогичные конденсации изучались Маннихом и Чангом,<sup>9</sup> которые конденсировали формальдегид с соединениями типа фенилацетилена и с вторичными аминами; при этом фенилацетилен играет ту же роль, какую нитрометан играет в реакциях Кневенагеля.

<sup>1</sup> E. Knoevenagel и L. Walter, Ber. **37**, 4502 (1904).

<sup>2</sup> E. Knoevenagel, Ber. **37**, 4461 (1904); E. Knoevenagel и S. Mottek, там же стр. 4464; E. Knoevenagel и F. Albert, там же стр. 4476; E. Knoevenagel и A. Herz, там же стр. 4483; E. Knoevenagel и F. Schröter, там же стр. 4484; E. Knoevenagel и Langensiepen, там же стр. 4492; E. Knoevenagel и R. Arnot, там же стр. 4496.

<sup>3</sup> I. Ghosez, Bull. **41**, 477 (1932).

<sup>4</sup> H. Lendwoll и Machmann, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4739 (1932).

<sup>5</sup> I. Thiele и Haesckel, Lieb. Ann. **325**, 1—7 (1902).

<sup>6</sup> Fr. Remfry, J. Chem. Soc. 1911, 282.

<sup>7</sup> L. Henry, Ber. **38**, 2027, 2036 (1905).

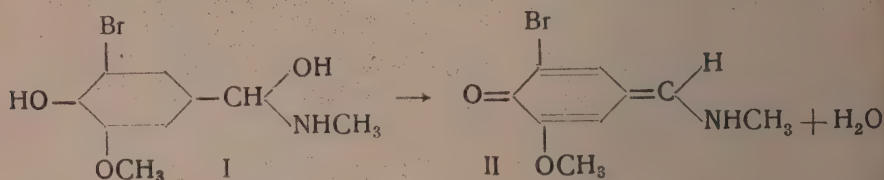
<sup>8</sup> H. Cerf, C. R. **195**, 1084 (1932); Cbl. I, 928 (1933).

<sup>9</sup> C. Mannich и T. Chang, Ber. **66**, 418 (1933).

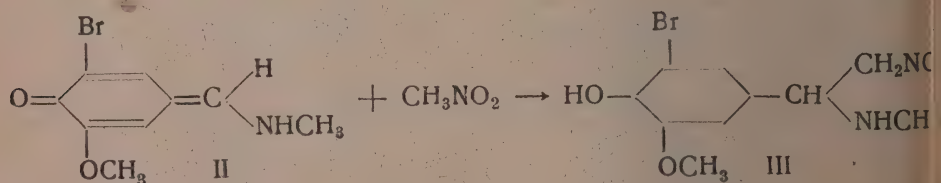


Работы Генри, Церфа и Манниха навели на мысль попытаться выделить промежуточные продукты реакции Кневенагеля, для которых было сделано предположение, что они могут быть построены по тому же типу, как только-что упомянутые тройные соединения. Опыт подтвердил в известной мере эти предположения, и нам удалось выделить и изучить ряд промежуточных продуктов.

При взаимодействии 5-бром-ванилина с метиламином в молекулярных соотношениях, в инертных растворителях, образуется продукт присоединения—(3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламинокарбинол (I), в виде бесцветных игольчатых кристаллов. Вещество весьма чувствительно к действию влажного воздуха и к повышенной температуре. На воздухе быстро окрашивается в желтый цвет, а при нагревании медленно отщепляет метиламин и переходит обратно в исходный 5-бром-ванилин. Кислотами и щелочами количественно омыляется до альдегида. Сохраняется без заметного разложения на холоду в хорошем вакууме или под высушенными инертными растворителями (петролейный эфир, хлороформ и т. д.). При нагревании до  $100^\circ$  в вакууме количественно теряет воду и переходит в 3-метокси-5-бром-1-метиламинохинометид (II)—вещество, интенсивно окрашенное в желтый цвет:

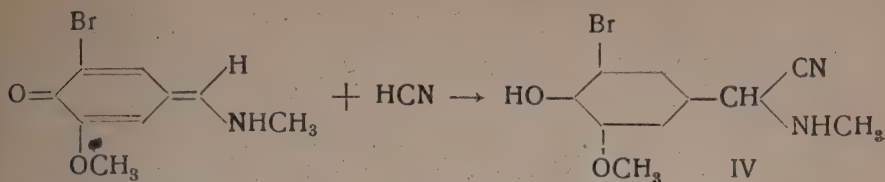


Это превращение проходит также в алкогольном растворе. При действии метиламина на спиртовой раствор 5-бромванилина сразу получается хинометид. На скорость превращения большое влияние оказывает температура. На холоде желтые многогранники хинометиды выделяются только после продолжительного стояния спиртового раствора, наоборот, при нагревании соединение выпадает быстро с количественным выходом, в виде мелко-кристаллического желтого осадка. В конденсацию с нитрометаном вступает хиноидная форма (II) по схеме:

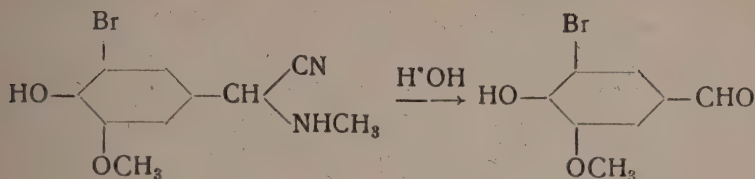


так как опыт показал, что свежеприготовленное соединение (I) с нитрометаном реагирует и не изменяется в нем даже при продолжительном стоянии. Однако, в условиях реакции возможно превращение соединения (I) во (II), например в случае нагревания реакционной смеси, или если к ней добавлено небольшое количество спирта, то конденсация с нитрометаном происходит; бесцветные кристаллы (3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламинокарбинола быстро окрашиваются вначале в желтый цвет, переходя в хинометид, а затем растворяются в нитрометане с интенсивной красной окраской. После непродолжительного стояния, из раствора выпадает продукт конденсации в виде длинных красных игольчатых кристаллов. Для подтверждения этих представлений о ходе процесса конденсации и вместе с тем с целью более детального изучения свойств хинометидов, а также для выяснения особенностей нитрогруппы в реакции и объяснения появления сильно окрашенных продуктов мы изучили взаимодействие 3-метокси-5-бром-1-метиламинохинометидов и синильной кислоты.

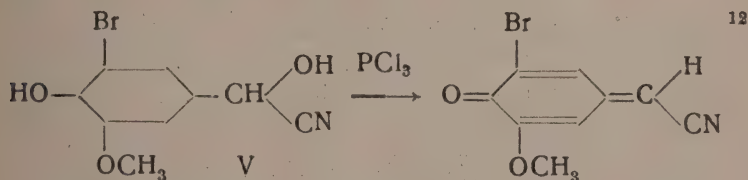
В результате этой реакции получается продукт присоединения синильной кислоты—(3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламиноацетонитрил (IV):<sup>10</sup>



Реакция проходит на холоду и сопровождается исчезновением желтой окраски, присущей хиноидной форме. Соединение (I) в этих условиях во взаимодействие синильной кислотой не вступает. Полученное соединение выделяется в виде бесцветных игольчатых кристаллов, обладающих хорошей растворимостью в воде и этаноле. Под действием кислот или щелочей тотчас же омыляется до исходного альдегида:



Этот распад сопровождается промежуточным образованием 5-бромванилин-циангидрина, который в некоторых случаях удавалось выделить, хотя и сильно загрязненным 5-бром-ванилином (см. экспер. часть). Специально приготовленный 5-бромванилинциангидрин (V) по аналогии получения ванилинциангидрина, описанного ранее,<sup>11</sup> показывает чрезвычайно большую склонность к отщеплению элементов воды и к превращению в хинометидное производное. При действии хлоридов фосфора на эфирный раствор циангидрина, образование 3-метокси-5-бромхино-цианметида наступает без промежуточных стадий (образование хлорида):



Реакция отщепления воды проходит также и самопроизвольно, при хранении.

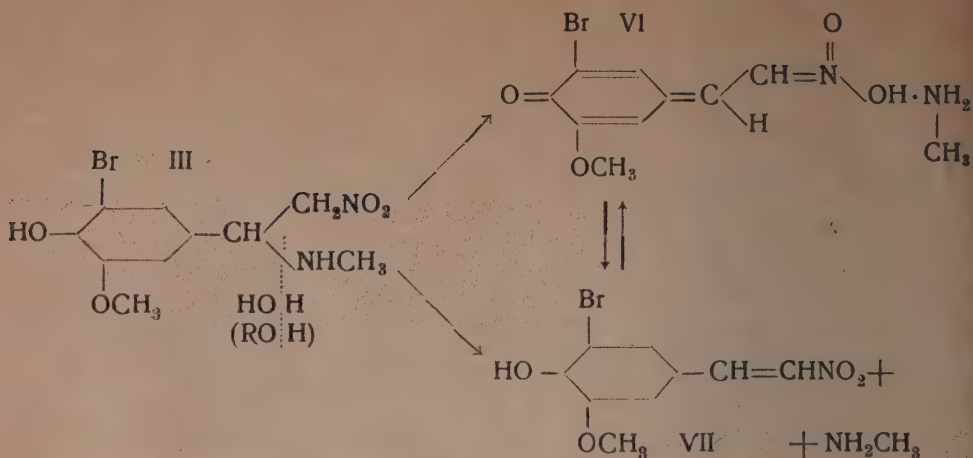
В схеме образования нитростирола вещество (III), получающееся в результате присоединения нитрометана к хиноидной группировке по аналогии с образованием 3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламиноацетонитрила, не могло быть выделено, так как при образовании оно тотчас же или изомеризуется в окрашенную в красный цвет соль метиламина (VI), или превращается в 3-метокси-5-бром-4-окси- $\omega$ -нитростирол (VII)

<sup>10</sup> Образование аналогичных соединений см. в работе Е. Кноевенегер'я, Ber. 37, 073, 4087 (1904).

<sup>11</sup> И. Горский и С. Макаров, Ж. О. Х. 3, 909 (1930).

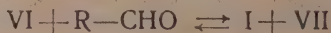
<sup>12</sup> Аналогичное превращение показано в работе И. Горского и С. Макарова, Ж. О. Х. 3, 909 (1933).





Реакция проходит в направлении образования соединения (VII) благодаря присутствию избытка альдегида и нитрометана; отщепляющийся метиламин вступает опять в соединение с альдегидом, образуя соединение (I), которое затем по предыдущей схеме дает новые количества нитростирола. Существование соединения (V) объясняется кислотными свойствами нитросоединения—способностью давать соли, количество же этой формы определяется соотношением других компонентов в растворе.

При образовании этой соли из 5-бром-3-метокси-4-окси- $\omega$ -нитростирола или из соединения (III), а также в образовании нитростирола, необходимо предположить участие промежуточного соединения—соответствующего нитроэтанолола, аналогичного циангидрину, для которого подобные превращения уже доказаны. Благодаря легкому отщеплению метиламина от продукта присоединения (III) и существующему равновесию:



конденсация альдегида с нитрометаном проходит почти количественно. 3-метокси-4-окси-5-бром- $\omega$ -нитростирол выделяется из раствора в виде желтых иголок (т. п. 189—190°). Реакционный раствор, окрашенный вначале конденсации в светлоранжевый цвет, по мере прохождения конденсации краснеет и к концу реакции приобретает интенсивную вишнево-красную окраску.

При взаимодействии со щелочами 4-окси-3-метокси-5-бром- $\omega$ -нитростирол показывает свойства кислоты—реагирует со свободными основаниями или с солями слабых кислот (бикарбонат) с образованием окрашенных солей.

При действии метиламина образуется соединение (VI). Аналогично получают соли аммония, натрия, бария, кальция и других металлов. Некоторые из них были выделены и проанализированы. Это окрашенные, обычно кристаллические, вещества, способные храниться в вакууме продолжительное время. При действии кислот и растворов этих солей обратно выделяется исходный 3-метокси-4-окси-5-бром- $\omega$ -нитростирол. Анализ их производился титрованием кислотами, причем конец реакции устанавливался по изменению окраски раствора—переходу интенсивной красной окраски в светложелтую.

Благодаря этим свойствам, 3-метокси-4-окси-5-бром- $\omega$ -нитростирол можно рекомендовать как весьма чувствительный алкалометрический индикатор. Примененный в различных алкалометрических и ацидиметрических анализах показал полную пригодность и значительное превосходство перед метилоранжем.

Образование окрашенных продуктов, при действии щелочей на оксизамещенные нитростирола, наблюдал еще Розенмунд.<sup>13</sup> Автор получал из пара-окси- $\omega$ -нитростирола оранжево-желтые и из ванилиденнитрометана вишнево-красные сиропообразные соединения, которые, благодаря быстрому изменению, не могли быть выделены в чистом виде. Тем не менее

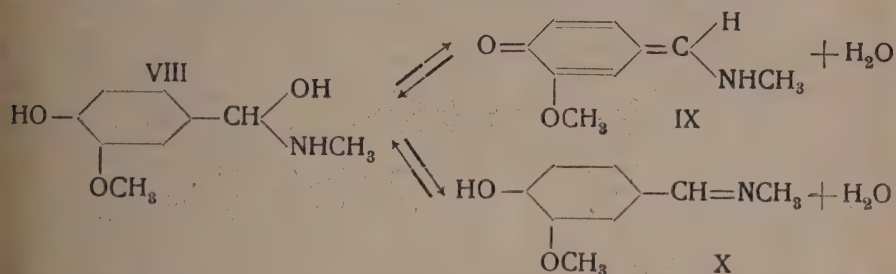
<sup>13</sup> K. Rosenmund, Ber. 46, 1034 (1913).

тор приписывает этим окрашенным соединениям бензонидное строение и характеризует их соли соответствующих оксинитроэтанолов. Такое утверждение не может согласоваться с теорией окраски органических веществ, ни с фактом существования бесцветных солей нилнитроэтанола и его многочисленных замещенных.

Исследование механизма конденсации ванилина с нитрометаном в присутствии метиламина показало, что процесс образования ванилиденнитрометана протекает по алогичной схеме. Однако в этом превращении промежуточные продукты обладают сколько иными свойствами.

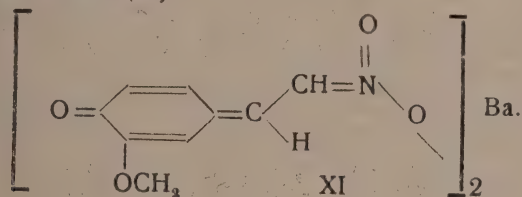
Окрашенный в желтый цвет 3-метокси-1-метиламинохинометид (IX), к которому присоединяется нитрометан, возникает только в растворе (ионизирующего растворителя). Соединение находится в равновесии с ванилиденметиламином (X), который, наоборот, выделяется из раствора при испарении растворителя.

В равновесии этих двух форм необходимо предположить участие промежуточного (3-метокси-4-оксифенил) метиламинокарбинола (VIII), являющегося также первым продуктом при взаимодействии метиламина и ванилина



Соединение (X) в недиссоциирующих растворителях с нитрометаном не реагирует. Реакция проходит только после добавки спирта или воды.

Соли 3-метокси-4-окси- $\omega$ -нитростирола и особенно раствора их, в сравнении с бромированным производным, менее стойки, при хранении претерпевают глубокое изменение, сопровождающееся образованием бесцветных веществ. В чистом виде не была получена бариевая соль (XI)



#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### (3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламинокарбинол

2,3 г 5-бромванилина растворялись при нагревании в 75 см<sup>3</sup> сухого хлороформа. В полученный раствор на холоду прибавлялись 2 см<sup>3</sup> 20% спиртового раствора метиламина (изб. 20%). Вскоре после добавки из раствора выпадал продукт присоединения в виде бесцветных игольчатых кристаллов. Вещество отфильтровывалось, промывалось абсолютным эфиром и вместе с эфиром переносилось в вакуум-эксикатор. Выход 2 г. Полученное соединение уже при соприкосновении с воздухом или при незначительном нагревании в вакууме (до 40—45°) частично переходило в хинометидное производное, окрашиваясь при этом в желтый цвет. Алогичное превращение вызывали ионизирующие растворители (вода, спирт).

При кипячении водных растворов происходило омыление вещества, сопровождающееся исчезновением желтой окраски раствора, выделением метиламина (лакмус) 5-бромванилина (т. пл. 164°). При кипячении алкогольного раствора происходило также отщепление воды от молекулы карбинола и образование хинометидного



производного, которое и выпадало затем в виде труднорастворимого мелкокристаллического желтого осадка. В углеводородах нерастворимо.

Вещество плавилось (частично измененное) при  $93-95^{\circ}$ . При этом выделялась вода (в виде пузырьков газа), а остаток, интенсивно окрашенный в желтый цвет, быстро закристаллизовывался и при дальнейшем нагревании плавился как 3-метокси-5-бром-1-метиламинохинометид при  $211^{\circ}$ .

Кислоты и щелочи количественно разрушают соединение до 5-бромванилина из щелочного раствора при этом выделялся метиламин (лакмус).

5,827 мг вещ.: 0,237 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13,5°, 746,5 мм)  
 0,1497 г вещ.: 0,1074 AgBr  
 Найдено %: N 4,76; Br 30,52  
 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NBr. Вычислено %: N 5,34; Br 30,49

### 3-метокси-5-бром-1-метиламинохинометид

1. 2,3 г 5-бромванилина растворялись при нагревании в 25 см<sup>3</sup> спирта и к полученному раствору на холоду прибавлялись 2 см<sup>3</sup> 20% раствора метиламина. При этом раствор приобретал слабо желтую окраску. При медленном нагревании раствор на водяной бане окраска постепенно усиливалась. После продолжительного кипения (3—5 мин.) раствор охлаждался. При этом выделялось вещество в виде желтого кристаллического осадка. После испарения части растворителя в вакууме удавалось выделить 2 г продукта.

Вещество плавилось при  $211^{\circ}$  с последующим разложением при  $214-215^{\circ}$ . В воде на холоду трудно растворимо, но при нагревании растворяется и дает бурную реакцию (отщепляется CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>).

Растворяется в ацетоне и спирте. В углеводородах не растворимо.

Кислотами и щелочами омыляется до исходного альдегида (т. пл.  $164^{\circ}$ ).

5,768 мг вещ.: 0,307 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5°, 742 мм)  
 0,1297 г вещ.: 0,1000 г AgBr  
 Найдено %: N 6,07; Br 32,80  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr. Вычислено %: N 5,74; Br 32,75

2. Если предыдущую смесь в спирте не подогревать, то выделение вещества продолжается несколько дней, при этом выпадали крупные, желтого цвета кристаллические гранулы, которые плавилась также при  $211^{\circ}$ .

3. Навеска 0,5053 г (3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламинокарбинола помещалась в пробирку с тубусом, которая была погружена в водяную баню. При нагревании вещество окрашивалось в желтый цвет (образование хинометида). При  $85-90^{\circ}$  (в бане) и выше изменение вещества сопровождалось исчезновением кристаллической структуры. Одновременно замечалось образование капель воды на внутренней стороне холодной части пробирки. После присоединения вакуум-насоса для удаления воды остаток взвешивался; вес 0,4693 г. Потеря в весе составила 7,12% (вычисленная потеря H<sub>2</sub>O 6,86%).

Полученное вещество плавилось при  $209-210^{\circ}$ . Смешанная проба плавилась с веществом, полученным по предыдущему способу (I или II), депрессии не давала.

Несколько больший процент потери, а также снижение т. пл. ( $209^{\circ}$  вместо  $211^{\circ}$ ) объясняется частичным образованием 5-бромванилина под влиянием воды и т-ры.

Действие нитрометана на 3-метокси-5-бром-1-метиламинохинометид. Получение CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-соли. 0,6 г свежеприготовленного промывного абсолютного эфира и сухим нитрометаном (3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламинокарбинола в виде бесцветных не измененных кристаллов, смешивались с 6 см<sup>3</sup> сухого нитрометана. При стоянии в течение 5 часов в хорошо закрытом сосуде никакого изменения не наблюдалось. При медленном нагревании на водяной бане, уже при  $45^{\circ}$ , бесцветные кристаллы слегка желтели (образование хинометида). При дальнейшем нагревании желтые кристаллы быстро растворялись в нитрометане, после чего раствор приобретал интенсивно-красную окраску. После быстрого

ревания до 95—100° и последующего охлаждения из раствора выпадали игольчатые темнокрасные кристаллы метиламинной соли ацинитросоединения, которые фильтровались и промывались абсол. эфиром. Выход 0,5 г.

Вещество растворяется в воде и спирте с интенсивной красной окраской; при нагревании до 150° разлагалось без плавления.

При действии соляной кислоты на растворы этой соли красная окраска перешла в желтую и из раствора выпадал трудно растворимый 3-метокси-4-окси-5-бром- $\omega$ -нитростирол с т. пл. 189—190°.

3,610 мг вещ.: 0,284 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 745,4 мм)  
 0,1873 г вещ.: 0,1155 г AgBr  
 Найдено %: N 9,15; Br 26,74  
 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Вычислено %: N 9,18; Br 26,55

### 3-метокси-4-окси-5-бром- $\omega$ -нитростирол

2,3 г (1 мол.) 5-бромванилина и 0,75 г (1,25 мол.) нитрометана смешивались в 10 см<sup>3</sup> алкоголя и к полученной смеси прибавлялась 1 капля 20% алкогольного раствора метиламина. Затем смесь нагревалась на водяной бане до растворения 5-бромванилина (до 70—75°) и выдерживалась при этой температуре в течение 24 часов. Слабозеленая окраска раствора при этом постепенно изменялась и к концу реакции раствор приобретал интенсивно вишнево-красную окраску. По охлаждении раствора из него выпадали окрашенные в желтый цвет игольчатые кристаллы 3-метокси-4-окси-5-бром- $\omega$ -нитростирола.

Вещество перекристаллизовывалось из спирта с добавкой одной капли уксусной кислоты. Чистое, плавится при 189—190° (с разложением). Выход 2 г. Хорошо растворимо в ацетоне, труднее в спирте и углеводородах. При действии свободных оснований или солей слабых кислот (бикарбонат) дает окрашенные в красный цвет соли.

Изменение окраски вещества, вследствие частичного солеобразования, наступит уже при хранении растворов в стеклянной посуде.

3,920 мг вещ.: 0,178 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 751,5 мм)  
 0,1646 г вещ.: 0,1122 г AgBr  
 Найдено %: N 5,35; Br 29,04  
 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NBr. Вычислено %: N 5,11; Br 29,19

NH<sub>4</sub>-соль. 0,7 г 3-метокси-4-окси-5-бром- $\omega$ -нитростирола растворялись при нагревании в 15 см<sup>3</sup> алкоголя. В быстро охлажденный раствор прибавлялись 0,25 см<sup>3</sup> 20% аммиака. При этом раствор окрашивался в интенсивно красный цвет. Затем, при размешивании, небольшими порциями добавлялось 25 см<sup>3</sup> сухого эфира. После продолжительного стояния во льду из раствора выпадали мелкие игольчатые кристаллы аммонийной соли оранжево-красного цвета. Выход 0,6 г. Вещество сохраняется в вакууме. Растворимо в воде и спирте, нерастворимо в углеводородах. При нагревании до 145—150° разлагается, не плавясь.

0,465 г вещ.; пошло на титрование 15,85 см<sup>3</sup> 0,1 н. HCl  
 Найдено %: NH<sub>3</sub> 5,79  
 C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Вычислено %: NH<sub>3</sub> 5,84

CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-соль. Получалась аналогично NH<sub>4</sub>-соли. Из 0,6 г нитростирола и 1 см<sup>3</sup> 20% CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> было получено 0,4 г соли в виде красных игольчатых кристаллов. Вещество обладало такими же свойствами, как и метиламинная соль, полученная из хинометиды и нитрометана.

0,373 г вещ.; пошло на титрование 12,14 см<sup>3</sup> 0,1 н. HCl.  
 Найдено %: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 10,09  
 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Вычислено %: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 10,16

Ва-соль. 0,6 г нитростирола растворялись при нагревании в 60 см<sup>3</sup> спирта. К полученному раствору прибавлялся на холоду раствор 0,2 г едкого бария. При этом тотчас выпадал мелкий осадок, окрашенный в светлокрасный цвет, бариевой соли, который затем отфильтровывался и промывался спиртом. Выход 0,7 г. Вещество



хорошо сохраняется в вакууме. Растворяется в воде и не растворяется в органических растворителях.

0,515 г вещ.; пошло на титрование 14,56 см<sup>3</sup> 0,1 н. HCl.

Найдено %: Ba 19,42  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Ba. Вычислено %: Ba 20,14

Аналогично были получены соли других металлов. При действии кислот растворы этих солей обратно выделялся исходный 3-метокси-4-окси-5-бром-ω-нитrostирол, который после перекристаллизации плавился при 189—190° (с разложением).

(3-метокси-4-окси-6-бромфенил)-метиламиноацетонитрил

2 г (3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-метиламинокарбинола смешивались с 5 см<sup>3</sup> алкоголя и к полученной суспензии, окрашенной в светложелтый цвет, добавлялось 0,5 г (изб.) синильной кислоты. После этого наступало полное растворение и обесцвечивание. К фильтрованному раствору последовательно прибавлялись 10 см<sup>3</sup> абсолютного эфира и 15 см<sup>3</sup> петролейного эфира; при этом вещество выпадало в виде бесцветных иголок. Выход 1 г. Т. пл. 93—94°.

Вещество хорошо растворяется в воде, спирте и ацетоне, труднее в серном эфире и нерастворимо в петролейном эфире. При действии кислот и щелочей омыляется до исходного альдегида. При смешивании спирто-эфирного раствора, содержащего 0,5 г вещества, с 300 см<sup>3</sup> продажного петролейного эфира происходило частичное омыление продукта до 5-бромванилинциангидрина, который выпал из раствора в виде бесцветных кристаллов, слегка загрязненных 5-бромванилином. Т. пл. этой смеси 150°. Эти кристаллы растворялись при нагревании в воде с желтой окраской. При действии кислот выделялась синильная кислота. В виду сильного загрязнения вещество не могло быть выделено.

4,070 мг вещ.: 0,383 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 741,2 мм)

0,1134 г вещ.: 0,0793 г AgBr

Найдено %: N 10,65; Br 29,80  
C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Вычислено %: N 10,33; Br 29,52

#### 5-бромванилинциангидрин

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещались 2,5 г 5-бромванилина, 3 см<sup>3</sup> синильной кислоты, 5 см<sup>3</sup> спирта и 0,1 г поташа (или KCN). При кипении раствора (30—35°) реакция заканчивалась в течение 30 мин. При этом 5-бромванилин полностью переходил в раствор. Теплый раствор фильтровался, а затем охлаждался до 0°. При этом 5-бромванилинциангидрин выделялся из раствора в виде бесцветных игольчатых кристаллов. Вещество на фильтре промывалось охлажденной до 0° смесью спирта и синильной кислоты и сушилось в вакууме. Выход 1,1 г.

Циангидрин плавился при 106—107° с разложением (выделение газа), после чего остаток закристаллизовывался и при дальнейшем нагревании плавился при 160°.

Хорошо растворяется в спирте, труднее в эфире и не растворяется в петролейном эфире.

При хранении на воздухе желтеет. Кислотами и щелочами омыляется до 5-бромванилина.

3,390 мг вещ.: 0,165 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 746 мм)

Найдено %: N 5,45  
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NBr. Вычислено %: N 5,43

#### 3-метокси-5-бромхино-1-цианметид

0,2 г 5-бромванилинциангидрина растворялись в 2 см<sup>3</sup> абсолютного эфира и в полученный раствор вводилось 0,15 г треххлористого фосфора. При этом тоже наблюдалось быстрое образование желтых кристаллов хинометидного производного. Затем реакционный раствор разбавлялся ледяной водой и осадок хинометида отсасывался. Выход 0,15 г. Вещество, перекристаллизованное из спирта, плавилось при 173—174° (с разложением).

## Ванилиденметиламин

5 г ванилина растворялись при нагревании в 8 см<sup>3</sup> спирта; в полученный раствор при охлаждении добавлялись 4 см<sup>3</sup> 25% спиртового раствора метиламина, после чего наблюдалось разогревание и пожелтение раствора. При продолжительном стоянии из раствора выпадал ванилиденметиламин в виде бесцветных крупных изоматических кристаллов. Выход 2 г. При упаривании фильтрата в вакууме досуха после перекристаллизации остатка из петролейного эфира удавалось получить еще 2 г вещества в виде бесцветных блестящих пластинок. Ванилиденметиламин плавился при 134—135° с небольшим разложением.

В воде и спирте растворяется с желтой окраской (образование хинометида), при испарении растворителя обратно выделялся бесцветный ванилиденметиламин. Кислотами и щелочами омыляется до ванилина (т. пл. 81°).

5,550 мг вещ.: 0,418 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 757 мм)

Найдено %: N 8,54

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено %: N 8,48

При действии на спиртовой раствор ванилиденметиламина, в котором преобладает хиноидная форма (нитрометана) в молекулярных соотношениях, наступало полное покраснение. После прибавления абсолютного эфира из раствора выпадали белые игольчатые кристаллы, которые при отделении от растворителя быстро сплывались.

При хранении этого вещества или при стоянии спиртового раствора происходила дальнейшая конденсация, сопровождающаяся образованием труднорастворимого бесцветного кристаллического вещества и выделением метиламина (лакмус). При действии же соляной кислоты на окрашенные растворы выпадали желтые кристаллы ванилиденнитрометана (т. пл. 166°).

## Ва-соль ванилиденнитрометана

0,7 г 3-метокси-4-окси-φ-нитростирола растворялись в 25 см<sup>3</sup> спирта и к полученному раствору добавлялись 0,3 г едкого бария, растворенного в воде. Соль в виде красных кристаллов выпадала при стоянии раствора во льду. Выход 0,7 г.

Хорошо растворяется в воде и не растворяется в органических растворителях. Кислоты из растворов выделяют обратно ванилиденнитрометан.

0,234 г пошло на титрование 8,94 см<sup>3</sup> 0,1 н. HCl

Найдено %: Ва 26,62

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Ba. Вычислено %: Ва 26,14

## (3-метокси-4-оксифенил)-метиламиноацетонитрил

1 г ванилиденметиламина растворялся в 10 см<sup>3</sup> абсолютного эфира и в полученный раствор прибавлялось 0,2 г безводной синильной кислоты (изб.). При этом никакого изменения не наблюдалось. После добавки одной капли воды и сильного взбалтывания смеси в сосуде замечалось образование желтых капель, которые затем затвердевали в бесцветную кристаллическую массу.

Полученное вещество перекристаллизовывалось из эфира. Иголки с т. пл. 132°, хорошо растворимы в воде, спирте и ацетоне, трудно в эфире и углеводородах, причем при растворении в воде раствор окрашивался в желтый цвет. Кислотами и щелочами количественно омыляется до ванилина.

5,830 мг вещ.: 0,753 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 750,2 мм)

Найдено %: N 14,36

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 14,44

Поступило в Редакцию  
1 апреля 1934 г.



## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СИЛИКАТАМИ

## II. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАЛЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ФЛОРИДИНА

Я. М. Слободин

Изомеризация метилаллена была впервые осуществлена в лаборатории А. Фаворского еще в 1897 г. Ионичем,<sup>1</sup> который, употребляя в качестве изомеризирующего агента спиртовую щелочь, наблюдал превращение метилаллена в диметилацетилен, а действуя на метилаллен металлическим натрием, превратил его в этилацетилен. С другой стороны, Остроумов<sup>2</sup> автоматически перенес на метилаллен замеченную для несимметричного диметилаллена способность изомеризоваться в изопрен под влиянием таких факторов, как нагревание с галоидводородным хинолином,<sup>3</sup> пропускание над нагретой  $Al_2O_3$ ,<sup>4</sup> а также под влиянием спиртовой щелочи<sup>5</sup> в условиях более жестких, чем в исследованиях А. Е. Фаворского,<sup>6</sup> и в своей схеме образования дивинила считает, что при дегидратации 1-бутиленгликоля метилаллен является промежуточным продуктом реакции и под влиянием окиси алюминия легко изомеризуется в дивинил. Опытом это предположение не было проверено.

В настоящем исследовании в качестве изомеризирующего агента был избран флоридин, под влиянием которого, как было показано нами,<sup>7</sup> происходят процессы изомеризации углеводородов ряда  $C_nH_{2n-2}$ . В частности, несимметричный диметилацетилен под влиянием флорида изомеризуется в изопрен и изопропилацетилен. На основании этих наблюдений было предположено, что метилаллен будет вести в условиях наших опытов аналогично несимметричному диметилаллину, т. е. в результате изомеризации метилаллена должен образоваться дивинил, наряду с этилацетиленом и диметилацетиленом. В действительности оба первые углеводорода удалось показать легко, что же касается диметилацетилена, то его обнаружить вовсе не удалось.

Метилаллен является по своей природе более стойким, чем несимметричный диметилацетилен, и обладает меньшей способностью изомеризоваться. Под влиянием флорида, даже если процесс ведется при  $330^\circ$ , количество неизмененного метилаллена во фракции легких углеводородов составляет около  $75,5\%$ , в то время как в таких же условиях количество неизмененного несимметричного диметилацетилена равно только  $20\%$ . Главным продуктом изомеризации является дивинил, количество которого удалось довести в фракции легких углеводородов до  $20,6\%$ . Количество этилацетилена в то же время достигло лишь  $3,9\%$ . При более низких температурах изомеризация происходит слабее и при  $200^\circ$  практически не идет.

<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О. 29, 90 (1897).

<sup>2</sup> Каучук и его аналоги, стр. 184, 1913 г., Москва.

<sup>3</sup> Кучеров, Ж. Р. Х. О. 45, 1635 (1913).

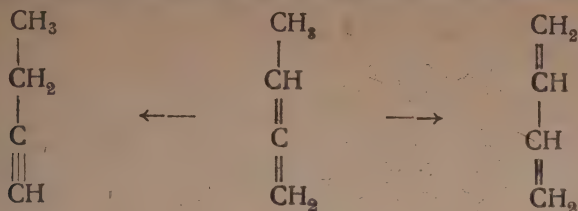
<sup>4</sup> D. R. P. № B. 63106 IV/120 1912 г.

<sup>5</sup> Ипатьев, Ж. Р. Х. О. 29, 75 (1897).

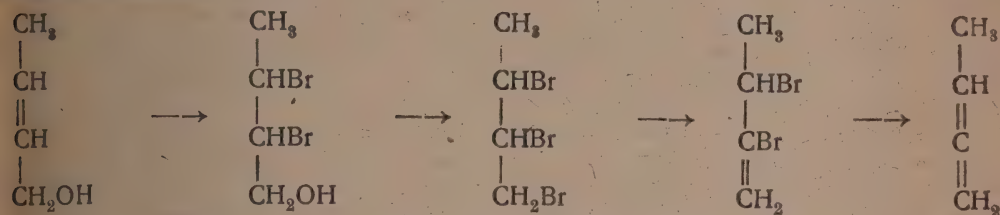
<sup>6</sup> Ж. Р. Х. О. 19, 553 (1887).

<sup>7</sup> Ж. О. Х. 4, 778 (1934).

Таким образом процесс изомеризации метилаллена выражается схемой:



Метилаллен являлся до сих пор мало доступным материалом и получался, обычно, из тетрахлорбутана. <sup>1</sup> Нами был разработан способ его получения согласно следующей схеме:



Отдельные фазы реакции идут с хорошими выходами, что делает метилаллен более доступным.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### а) Получение метилаллена

Исходным материалом для получения метилаллена являлся сырой бутиловый спирт, получаемый в качестве побочного продукта при производстве синтетического каучука из этилового спирта. <sup>2</sup> Рядом перегонки была выделена фракция с  $t_{\text{кип.}} 116-118^\circ$ , содержащая 14% кртилового спирта. <sup>3</sup> Вся фракция  $116-118^\circ$  была обработана рассчитанным количеством брома при  $-20^\circ$ . От полученного ибромида кртилового спирта отогнан под вакуумом бутиловый спирт. Сами бромиды перегнать не удалось, так как уже при умеренном нагревании под вакуумом происходит сильное разложение их с выделением  $\text{HBr}$ . Из полученного, таким образом, дибромида кртилового спирта путем обработки его красным фосфором бромом был приготовлен трибромбутан-1, 2, 3. Выход трибромбутана при этой реакции составляет 50% от теории. Полученный трибромбутан кипел при  $94-96^\circ$ ,  $d_{44}^{20} 1,37$ . Это тяжелая бесцветная маслянистая жидкость, мало изменяющаяся при хранении. При определении удельного веса получено:

Вес воды при 0°—1,0155 г  
Вес вещества при 0°—2,2194 г  
                                  20°—2,1841 г

Откуда  $d_0^0 = 2,1855$   
 $d_0^{20} = 2,1507$

Отщепление одной молекулы бромистого водорода от трибромбутана происходило следующим образом. В колбу, помещенную в масляную баню с температурой около  $120^{\circ}$ , насыпался мелко измельченный КОН. Бромид приливался через капельную воронку. Продукты реакции охлаждались и собирались в приемнике. Для более быстрого удаления из реакционной колбы образовавшегося непредельного дибромиды процесс производился под вакуумом. Лучшие выходы получались

<sup>1</sup> Norton и Noyes, Am. Chem. Journ. 10, 430.

<sup>2</sup> Лебедев, Ж. О. X. 3, 698; 4, 128 (1933).

<sup>3</sup> Непредельность определена путем гидрогенизации.



при максимально достигнутом вакууме — 15 мм. В этом случае из 195 г трибромбутана, обработанного 100 г КОН, получено неопределенного дибромиды 105 г, возвращено непрореагировавшего трибромбутана 25 г. Выход дибромиды составляет 85% от теории. При уменьшении вакуума до 80 мм выход составляет только 50%.

Рядом разгонок полученных при реакции продуктов удалось выделить 3 фракции.

1-я фракция с т. кип.	95—100°	при атмосферном давлении
2-я " " " "	157—160°	" " "
3-я " " " "	113—116°	" 20 мм (возвратный трибромид)

Фракция с т. кип. 95—100° получена в ничтожном количестве и, повидимому, представляет собой продукт отщепления двух молекул HBr от трибромбутана. Из всех возможных монобромидов образование в этих условиях  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CBr}=\text{CH}_2$  (бромопрен) представляется нам наиболее вероятным. В виду малого количества материала вещество не исследовано. Анализы его по Кариусу дают, однако, пониженный против теории результат.

Фракция с т. кип. 157—160° — неопределенный дибромид — при перегонке в вакууме перешла при 60—65° при 18 мм. Анализ этой фракции по Кариусу да

0,2155 г веш.:	0,3751 г AgBr
Найдено	%: Br 74,06
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2$ . Вычислено	%: Br 74,66

Метилаллен получен из неопределенного дибромиды действием на него цинковой пылью в спиртовом растворе.<sup>1</sup> Реакция протекает гладко. Образовавшийся углеводород собирался в приемнике, охлаждаемом до —20°. Выход углеводорода достигает 80% от теории.

Полученный сырой углеводород кипел при 16—18°. С реактивом Бегалы давал ничтожную муть. С водным раствором  $\text{SO}_2$  никакого осадка не давал даже при длительном взбалтывании. Вторичной перегонкой его над металлическим натрием пределы кипения были еще сужены и углеводород перешел при 17—18°.

## б) Описание опытов и результаты

Изомеризация метилаллена производилась в приборе, описанном в предыдущей статье,<sup>2</sup> который состоял из реакционной трубки тугоплавкого стекла с внутренним диаметром 10 мм, в которой помещался слой предварительно активированного нагреванием до 325° фторида. Длина слоя катализатора 15 см. Трубка помещалась в электрическую печь. Длина нагреваемой части печи 22 см. Вещество помещалось в пробирке, охлажденной до —20° и присоединенной к передней части реакционной трубки. Медленным нагреванием достигалось равномерное выкипание углеводорода. По выходе из печи продукты реакции охлаждались и собирались в приемнике, охлажденном до —20°. Для улавливания испаряющихся из приемника углеводородов после прибора была поставлена пробирка с бромом. Однако просекания ни разу замечено не было. Температура в печи контролировалась терпарой нихром — константан. Опыты производились при 205°, 245° и 330°. В каждом опыте бралось около 6—8 г углеводорода. После каждого опыта продукты реакции высушивались  $\text{CaCl}_2$  и перегонялись с небольшим дефлегматором, снабженным водяной башкой для охлаждения. Этим достигалось полное отделение мономеров от полимерных форм.

Определение этилацетилена в легких продуктах реакции производилось следующим образом. Навеска вещества взбалтывалась в запаянной пробирке с аммиачным раствором окиси серебра. Образовавшийся осадок отфильтровывался,

<sup>1</sup> Густавсон, Ж. Р. Х. О. 23, 97 (1891).

<sup>2</sup> Ж. О. Х. 4, 23 (1934).

омывался и растворялся в азотной кислоте. Серебро определялось количественно в виде  $\text{AgCl}$ .

Результаты приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ оп.	Темпера- тура опыта °C	Навеска г	Получено $\text{AgCl}$ г	Вычис- лено эти- лацети- лена %
1	205	0,2146	Следы	Следы
2	245	0,1910	0,0170	3,4
3	330	0,2840	0,0300	3,9

Таким образом, количество этилацетилена быстро достигает 3,4%, а затем, и дальнейшем повышении температуры до 330°, количество его увеличивается крайне медленно.

Описанным способом этилацетилен определяется с достаточной, в данном случае, степенью точности. К сожалению, для диметилацетилена нет достаточно общего способа определения, и количество его предполагалось определять по твердому тетрабромиду. Из четырех возможных в смеси углеводов только метиллен дает жидкий тетрабромид, а остальные три дают кристаллические тетраброды с т. пл. 230° для диметилацетилена, 200° (возгонка) для этилацетилена и 7°—118° для дивинила. Определив общее количество кристаллического продукта установив в отдельных пробах количество этилацетилена (по аммиачному раствору окиси серебра) и дивинила (по осадку с  $\text{SO}_2$ ), можно было бы вычислить и количество диметилацетилена. Однако уже первый опыт бромирования показал, что полученный кристаллический продукт, отделенный от тетрабромида метилаллена, плавился при 116°, а после перекристаллизации имел т. пл. 117°—близкую к т. пл. тетрабромида дивинила. Смешанная проба полученного продукта с заведомым тетрабромидом дивинила имела ту же т. пл. 117°. Это является достаточным доказательством того, что главным продуктом изомеризации метилаллена является винил. Если же диметилацетилен и получается в процессе, то количество его весьма мало.

Определения производились следующим образом. К навеске вещества, охлажденной до —20°, приливался мелкими каплями бром до небольшого избытка. Реакционная смесь оставлялась на ночь. Избыток брома удалялся затем путем нагревания до 30—40° под вакуумом. Кристаллический продукт отфильтровывался от тетрабромида метилаллена и взвешивался.

Определение произведено лишь для опыта при 330°, так как количество кристаллических бромидов для опытов при более низких температурах ничтожно мало.

Результат получен следующий:

Навеска углеводорода 0,82 г; получено бромидов 6,00 г; из них твердых 1,47 г, жидких 4,53 г, откуда состав легких углеводородов опыта, проведенного при 330°, следующий

Метилаллен—75,5%

Этилацетилен—3,9% (см. табл. 1)

Дивинил—20,6% —

Диметилацетилен—не обнаружен.



Общие результаты сведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№ оп.	Темп. опыта °C	Скорость пропускания г/мин	Колич. полимеров %	Состав легких углеводородов			
				Метилаллен %	Этилацетил. %	Дивинил	Диметилацетил.
1	205	0,11	3	~ 100	Следы	Не обнаруж.	} Не об руже
2	245	0,11	22	96,6	3,4	Следы	
3	330	0,13	25	75,5	3,9	20,6%	

Полимеры, полученные в результате опытов, не исследованы в виду малой количества. По внешнему виду это слегка желтоватая с приятным терпеным запахом подвижная жидкость. С  $\text{SO}_2$  осадка не дает. С бромом легко реагирует. Не делить из продуктов бромирования характерный для димера дивинила кристаллический бромид не удалось. Таким образом среди полимеров, повидимому, отсутствуют как димер дивинила, так и характерные для алленовых углеводородов димеры сопряженной системой двойных связей.

### Выводы

1. Под влиянием флоридина при повышенной температуре происходит изомеризация метилаллена.
2. Главным продуктом изомеризации является дивинил, количество которого при  $330^\circ$  в легких углеводородах достигает 20,6%. При температурах до  $245^\circ$  количество его ничтожно мало.
3. Образование этилацетиленов имеет место уже при  $205^\circ$ . Количество достигает при  $245^\circ$  3,4% и затем медленно возрастает, достигая при  $330^\circ$  3,9%.
4. Диметилацетилен обнаружить не удалось. Если образование его и имеет место, то лишь в ничтожных количествах.
5. Под влиянием флоридина происходит частичная полимеризация.
6. Среди продуктов полимеризации, повидимому, отсутствуют как димер дивинила, так и димеры метилаллена с сопряженной системой двойных связей.

Поступило в Редакцию

4 апреля 1934 г.

## РЕАКЦИЯ ФЕНИЛАРСИНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ РТУТИ СВИНЦА И ОЛОВА

А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина

Из Лаборатории органической химии Института удобрений и инсекто-фунгисидов

Ароматические арсины являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями. В отличие от ароматических аминов, однако, их химический характер определяется преобладанием восстановительных свойств и чрезвычайно характерной легкостью образования в результате их окисления арсеносоединений. Эта легкость окисления и меньшая подвижность водородных атомов по сравнению с аминами только в редких случаях допускают образование продуктов конденсации типа  $\text{AsH}_2$  с отщеплением водородных атомов в виде воды или галоидоводорода и установления новых связей мышьякового атома с углеродными или иными атомами. Именно этого рода реакции характерны для аминов.

Направление реакции в сторону конденсации или в сторону окисления фениларсина в арсенобензол зависит, конечно, от химической природы реагирующего фениларсином соединения. Мышьяк с его амфотерными свойствами занимает в этой группе промежуточное положение, имея очень много химического сходства с одной стороны с фосфором и азотом, с другой стороны с сурьмой и висмутом.

Этим объясняется то, что фениларсин конденсируется с фенилдихлорстибилом, <sup>1</sup> с треххлористым висмутом, <sup>1</sup> с фенилдихлорфосфином, <sup>2</sup> а фенилдихлорарсин с аммиаком, <sup>3</sup> образуя соединения с двойной связью следующего состава:



Все же всего легче идет реакция фениларсина с фенилдихлорарсином, приводящая к арсенобензолу.

Попытки же получения двойной связи между атомом мышьяка и атомом такого отличного от него элемента, как углерод, не увенчались успехом.

Так, Жоб, Рейш и Верньян <sup>4</sup> пытались осуществить эту связь, действуя сеном и бромистым метиленом на димагнийное производное фениларсина, но в этих случаях получили арсенобензол.

Адамс и Памер <sup>5</sup> пытались получить соединения, подобные шиффовым соединениям, конденсацией фениларсина с альдегидами, но при этом, в случае молярных соотношений компонентов, образовывался арсенобензол и ни в каком случае двойной связи не образовалось.

Блэйк и Смит <sup>6</sup> показали, что, вопреки установившемуся взгляду, арсенобензол — весьма устойчивое соединение, в чистом виде не окисляющееся кислородом воздуха.

<sup>1</sup> Ehrlich, Karrer, Ber. 46, 3564 (1913).

<sup>2</sup> Steinkopf, Dudek, Ber. 62, 2495 (1929).

<sup>3</sup> Ипатьев, Разуваев, Стромский, Ber. 62, 598 (1929).

<sup>4</sup> Job, Reich, Vergnaud, Bull. 35, 1404 (1924).

<sup>5</sup> Adams, Palmer, J. Am. Chem. Soc. 44, 1356 (1922); 42, 2375.

<sup>6</sup> Blicke, Smith, J. Am. Chem. Soc. 52, 2946 (1930).



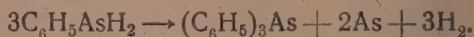
Легкость образования арсенобензола является причиной того, что в тех случаях, когда конденсация должна привести к весьма неустойчивым соединениям гомеоплярной связью между атомом мышьяка и атомом другого, слишком отличного от него элемента, идет симметризация с образованием арсенобензола. Это обстоятельство особенно подчеркивается работами Блэйка и Пауэрс<sup>1</sup> на конденсацией фениларсина с галоидарсинами. Эти авторы нашли, что фенилдиодарсин и дифенилхлорарсин, реагируя с фениларсином и дифениларсином в любых пропорциях и комбинациях, приводят только к двум симметрическим продуктам арсенобензолу и тетрафенилдиарсилу. Единственной третьей возможностью, осуществляемой только при введении в реакцию фенилдиодарсина вместо фенилдихлорарсина, является образование дифенилдиодарсина. Олово и свинец химически ближе к мышьяку, чем углерод, хотя и отличаются от него больше, чем сурьма и висмут, поэтому вопрос о возможности получения двойной связи с ними нельзя считать а priori безнадежным.

Вместе с тем интересным является вопрос и о получении из фениларсина металлических производных с однократной связью между атомами мышьяка и металла, подобных полученным диагнийным и дицинковым соединениям:  $C_6H_5As(Mg)_2$  и  $C_6H_5As(Zn)_2$ . С целью пролить свет на оба эти вопроса мы остановились на реакции с фениларсином органических соединений олова, свинца и ртути, причем изучали действие как полных металлоорганических соединений ( $R_4Pb$ ,  $R_4Sn$ ,  $R_2Hg$ ) так и металлоорганических солей ( $R_2PbX_2$ ,  $R_2SnX_2$ ,  $R_2HgX$ ).

Мы изучали действие фениларсина на фенилхлорид ртути, дифенилртути, дифенилдиодсвинец, дифенилдихлорсвинец, тетрафенилсвинец, тетраэтилсвинец, тетрафенилолово, тетраэтилолово, диэтилдифенилолово и диэтилдихлоролово.

Во всех случаях, когда реакция протекала при температурах выше  $100^\circ$ , ее вели в запаянной трубке, наполненной азотом, в бензольной среде. Нагревание производилось на песчаной бане. По окончании реакции трубка вскрывалась и выделение продуктов реакции производилось на воздухе. В тех же случаях, когда реакция протекала при т. кип. бензола, мы ее вели в колбе. Во время реакции через прибор непрерывно пропускался освобожденный от кислорода азот.

Во всех случаях, где взаимодействие происходило, фениларсин окислялся в арсенобензол, а от металлоорганического соединения отрывались радикалы, с образованием арсина дававшие углеводород. Металл выделялся в свободном виде или в виде галогенида. Особенности поведения отдельных соединений таковы: дифенилдиод- и дифенилдихлорсвинец восстанавливались до иодистого и соответственно хлористого свинца на кипящей водяной бане в течение 1—2 часов. Диэтилдихлоролово вовсе не прореагировало с фениларсином, несмотря на 7-часовое нагревание при  $240\text{--}250^\circ$ . Фениларсин при этом разложился, выделив количество мышьяка, соответствующее уравнению:<sup>2</sup>



Диэтилдихлоролово было выделено неизменившимся. Большая часть арсенобензола, выделившегося при реакциях фениларсина с трудно реагирующими соединениями — тетрафенилоловом, тетраэтилоловом, диэтилдифенилоловом, тетраэтилсвинцом, разлагалась на тетрафенилдиарсил и мышьяк вследствие того, что приходилось вести реакцию при сравнительно высокой температуре.<sup>3</sup> Наблюдавшееся разложение арсенобензола в случае реакции фениларсина с тетраэтилсвинцом при температуре ( $175^\circ$ ) ниже т. пл. арсенобензола, объясняется каталитическим влиянием мелко раздробленного свинца.<sup>4</sup> Тетрафенилдиарсил на воздухе окислялся

<sup>1</sup> Blicke, Powers, J. Am. Chem. Soc. 54, 3353 (1932).

<sup>2</sup> Dehn, Am. Chem. J. 40, 117 (1908).

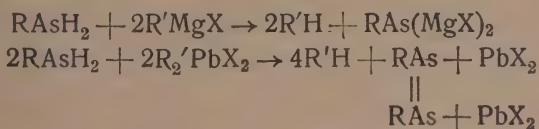
<sup>3</sup> Steinkopf, Dudek, Ber. 61 [B], 1908 (1928).

<sup>4</sup> Журов и Разуваев, Ber. 65, 1507 (1932).

дифениларсиновую кислоту и дифениларсиноксид и в виде последних был идентифицирован.

Арсенобензол, образовавшийся при реакциях фениларсина с фенилхлоридом ртути, фенилртутью, дифенилдихлорсвинцом и дифенилдиодсвинцом, окислялся на воздухе почти нацело в фениларсиноксид благодаря каталитическому воздействию хлористого водорода и других примесей, образовавшихся в результате реакций (см. цитированную работу Блэйка и Смита). Сравнение температур, при которых происходила реакция восстановления, приводит к следующему выводу: наиболее легко восстанавливаются ртутноорганические соединения, затем свинцовые и, наконец, оловоорганические. Ароматические соединения изученных элементов восстанавливаются фениларсином при более низкой температуре, чем жирные. Металлорганические или ароматического ряда исследованных металлов  $R_2PbX_2$ ,  $R_2SnX_2$ ,  $RHgX$  более легко реагируют с фениларсином, чем полные металлорганические соединения соответствующих металлов. В жирных соединениях дело обстоит наоборот. Вывод об относительной прочности связи с атомом углерода атомов ртути, свинца и олова впадает с наблюдениями других авторов, изучавших разложение ртутно-, свинцово- и оловоорганических соединений на металл и углеводород. Так, тетрафенилолово<sup>1</sup> начинает выделять олово при действии водорода под давлением только при 5°, тетрафенилсвинец<sup>2</sup> выделяет свинец в тех же условиях уже при 175—225°, гетразилсвинец при 100—225°. Водород разрывает связь ртути с углеродом в фенилртути<sup>3</sup> (и  $C_6H_5HgCl$  — в спирте) при 175—200° при длительном нагревании. Неожиданно очень устойчив по отношению к водороду фенилртути<sup>3</sup> при длительном нагревании. Неожиданно очень устойчив по отношению к водороду фенилртути<sup>3</sup> при длительном нагревании. Неожиданно очень устойчив по отношению к водороду фенилртути<sup>3</sup> при длительном нагревании.

В заключение следует подчеркнуть неожиданное сходство типа реакций с фениларсином дифенилдигалогенидного свинца и магний- и цинкорганических соединений, которое можно выразить равенством



Неожиданным здесь является отрыв от атома свинца не галоида, как это происходит при реакциях с фениларсином арилди-хлорстибинов, арилди-хлорарсинов, а фенильных групп, в то время как галоидные атомы уцелевают — явление, совершенно аналогичное поведению цинк- и магнийорганических соединений. Различие обеих реакций в том, что остатки  $ZnX$  и  $MgX$  остаются связанными с атомом  $As$ , а  $PbX_2$ , способный к самостоятельному существованию, выделяется в виде свободной молекулы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реакция фениларсина с фенилртутью

К раствору 3,59 г фениларсина в 50 см<sup>3</sup> бензола было добавлено 7,2 г фенилртути; при этом наблюдался быстрый переход через желтый и оранжевый цвета. Возможно, что это — окраска выделившейся первоначально в коллоидальном состоянии ртути. Для окончания реакции смесь нагревали на водяной бане 2 часа. Всего выделилось ртути 4,5 г, что соответствует всему количеству взятого фенилртути. Часть образовавшегося арсенида бензола выпала в кристаллическом виде. Кристаллизованный из пиридина арсенид бензола плавился при 195°. Большая же часть

<sup>1</sup> Котон, Ж. О. Х. 2, 345 (1932).

<sup>2</sup> Ипатьев, Разуваев, Богданов, Ж. Р. Х. О. 61, 1791 (1929).

<sup>3</sup> Разуваев, Котон, Ж. О. Х. 1, 864 (1931).



его на воздухе окислилась в фениларсиноксид, который после перекристаллизации из бензола и из ацетона имел т. пл. 120—122°.

Анализ арсенобензола:

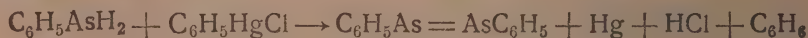
0,1120 г вещ.: 0,1948 г  $\text{CO}_2$ , 0,0360 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,1194 г вещ.: 0,2087 г  $\text{CO}_2$ , 0,0383 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{As})_2$ . Вычислено %: C 47,38; H 3,31  
 Найдено %: C 47,43, 47,63; H 3,59, 3,59

Анализ фениларсиноксида производился титрованием 0,1 н. иодом в присутствии бикарбоната.

0,1116 г вещ.: 12,98 см<sup>3</sup> 0,1 н.  $\text{J}_2$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$ . Вычислено %: As 44,62  
 Найдено %: As 43,58

Сумма найденного арсенобензола и фениларсиноксида в пересчете на арсенбензол равна 3,3 г вместо вычисленного количества 3,54 г.

Таким образом реакция количественно прошла по уравнению:



#### Реакция фениларсина с дифенилртутью

К раствору 2,1 г фениларсина в 40 см<sup>3</sup> бензола было добавлено 4,8 г д. фенилртути. Реакция велась таким же образом, как и предыдущая. Выделенная капля ртути, после предварительного перехода смеси через желто-оранжевую окраску, началось на холоду. Для окончания реакции смесь нагревали на водяной бане 2 часа. Чистой ртути собрано 2,7 г (вычисленное количество — 2,72 г). Кристаллического арсенобензола выделилось 0,5 г. Перекристаллизованный из пиридина арсенобензол плавился при 200°. Бензольный фильтрат был упарен до небольшого объема; при этом остальной арсенобензол зарезинился и закристаллизовался через несколько дней, окислившись при этом в фениларсиноксид т. пл. 122°.

Анализ арсенобензола:

0,1234 г вещ.: 0,2125 г  $\text{CO}_2$ , 0,0366 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{As})_2$ . Вычислено %: C 47,38; H 3,31  
 Найдено %: C 46,96; H 3,32

Анализ фениларсиноксида.

0,0986 г вещ.: 11,47 см<sup>3</sup> 0,1 н.  $\text{J}_2$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$ . Вычислено %: As 44,62  
 Найдено %: As 43,60

#### Реакция фениларсина с дифенилдихлорсвинцом

Эквимолекулярные количества фениларсина (3 г) и дифенилдихлорсвинца (3,4 г) в 70 см<sup>3</sup> бензола нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 часов. (Исходный дифенилдихлорсвинец не давал почернения с сероводородом). По окончании реакции отфильтровано 5,6 г белого порошка. Тщательно промытый ацетоном порошок не горит, трудно растворим в воде, дает осадок сернистого свинца с сероводородом. Анализ (по Guess'у) показал, что этот порошок представляет собой 96,1% хлористый свинец.

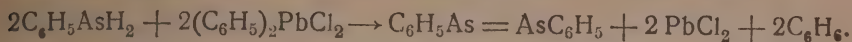
0,1946 г вещ.: 20,15 см<sup>3</sup> 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 0,1922 г вещ.: 19,95 см<sup>3</sup> 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 Найдено %:  $\text{PbCl}_2$  96,00, 96,23

Таким образом все исходное свинцовоорганическое соединение восстановилось до хлористого свинца. Бензольный фильтрат был упарен до небольшого объема; арсенобензол при этом зарезинился и в течение нескольких дней постепенно вы-

ся в виде фениларсиноксида (3 г). Перекристаллизованный из бензола и ацетона фениларсиноксид плавился 116—118°.

0,0161 г вещ.: 0,1719 г  $\text{CO}_2$ , 0,0308 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$ . Вычислено %: С 42,85; Н 3,00  
 Найдено %: С 44,19; Н 3,25

Таким образом реакция прошла количественно по уравнению:



### Реакция фениларсина с дифенилдиiodсвинцом

Эквимолекулярные количества фениларсина (1,78 г) и свободного от иодистого свинца дифенилдиiodсвинца т. пл. 101° (7,11 г) в 50  $\text{см}^3$  бензола нагревали на кипящей водяной бане в течение 4 часов. Выделилось 5,3 г иодистого свинца (не плавится; перекристаллизованный из воды, дает характерные золотистые кристаллы, растворим в концентрированном растворе иодистого калия). Из бензольного раствора был выделен как обычно арсенобензол на ряду с фениларсиноксидом почти теоретическом количестве.

Также при употреблении двойного избытка фениларсина и нагревании в запаянной трубке в течение 2 часов до 150° единственным свинецсодержащим продуктом реакции является иодистый свинец.

### Реакция фениларсина с тетрафенилсвинцом

В запаянной трубке нагревали в течение 1,5 часов до 175° раствор 1,1 г фениларсина (2 мол.) с 1,8 г тетрафенилсвинца (1 мол.) в 20  $\text{см}^3$  бензола. Выделился черный осадок металлического свинца. Вес осадка 0,7 г. Анализ показал, что содержит 97,56% металлического свинца, что соответствует всему количеству фениларсина в реакцию тетрафенилсвинца.

0,1212 г вещ.: 17,12  $\text{см}^3$  0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 Найдено %: Pb 97,56

### Реакция фениларсина с тетраэтилсвинцом

Раствор 4,2 г фениларсина (2 мол.) в 20  $\text{см}^3$  бензола нагревался в запаянной трубке на кипящей водяной бане в течение 2 часов с 4,2 г тетраэтилсвинца (1 мол.). При этом образовался незначительный бурый осадок. Для окончания реакции нагревали еще 2 часа до 175°. Выделился металлический черный осадок весом 3,7 г. При вскрытии трубки наблюдался взрыв газов. Анализ показал, что осадок содержит 71% металлического свинца и 21,56% мышьяка, что соответствует восстановлению 97% всего взятого тетраэтилсвинца до металлического свинца и разложению 80% образовавшегося арсенобензола на тетрафенилдиарсил и мышьяк.

Анализ осадка на свинец:

0,2690 г вещ.: 27,55  $\text{см}^3$  0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 0,2750 г вещ.: 28,30  $\text{см}^3$  0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 Найдено %: Pb 70,74; 71,08

Анализ осадка на As

0,3423 г вещ.: 19,63  $\text{см}^3$  0,1 н.  $\text{J}_2$   
 0,3507 г вещ.: 20,24  $\text{см}^3$  0,1 н.  $\text{J}_2$   
 Найдено %: As 21,49; 21,63

Бензольный фильтрат после длительного стояния на воздухе был упарен. Остаток перекристаллизован дважды из воды. Выпали характерные длинные иглы фениларсиновой кислоты с т. пл. 176°. Идентифицирована по т. пл. смешанной с бензойной кислоты.



### Реакция фениларсина с тетрафенилоловом

Раствор 2,5 г фениларсина (2 мол.) в 20 см<sup>3</sup> бензола нагревали с 3,5 г тетрафенилолова (1 мол.) в запаянной трубке в течение 5 часов до 175°. Так как остывании трубки наряду с черным осадком видны кристаллы не прореагировавшего тетрафенилолова, то для окончания реакции нагревание продолжалось еще 4 часа до 200—220°. Металлический осадок весил 1,7 г и состоял из 50,29% металлического олова и 38,62% мышьяка, что соответствует восстановлению 86% исходного тетрафенилолова и разложению 100% образовавшегося арсенобензола.

Анализ осадка на олово:

0,1266 г вещ.: 10,7 см<sup>3</sup> 0,1 н. KClO<sub>3</sub>  
0,2272 г вещ.: 19,3 см<sup>3</sup> 0,1 н. KClO<sub>3</sub>  
Найдено %: Sn 50,16; 50,42

Анализ осадка на мышьяк:

0,0526 г вещ.: 5,4 см<sup>3</sup> 0,1 н. J<sub>2</sub>  
0,0797 г вещ.: 8,24 см<sup>3</sup> 0,1 н. J<sub>2</sub>  
Найдено %: As 38,48; 38,75

После многодневного стояния из бензольного фильтрата выпало 0,3 г непрореагировавшего тетрафенилолова с т. пл. 218°. На стенках стакана выкристаллизовались длинные иглы дифениларсиновой кислоты весом 0,7 г. Перекристаллизованная из воды кислота плавилась 176°. Идентифицирована по т. пл. смешанной пробы.

Бензольный фильтрат был упарен в токе углекислоты. Остаток извлечен эфиром. По испарении эфира осталось 0,4 г дифениларсиноксида. Перекристаллованный дважды из спирта дифениларсиноксид плавился при 92°. Идентифицирован по т. пл. смешанной пробы.

### Реакция фениларсина с тетраэтилоловом

Раствор фениларсина (1,4 г) в 20 см<sup>3</sup> бензола нагревали в запаянной трубке в течение 5 часов до 220—230° с 1,8 г тетраэтилолова. Реакция при этом дошла до конца, металлический осадок весил всего 0,7 г и состоял из 27% мышьяка и 50,6% олова:

Анализ осадка на олово:

0,0562 г вещ.: 4,8 см<sup>3</sup> 0,1 н. KClO<sub>3</sub>  
0,1138 г вещ.: 9,71 см<sup>3</sup> 0,1 н. KClO<sub>3</sub>  
Найдено %: Sn 50,69; 50,64

Анализ осадка на мышьяк:

0,1159 г вещ.: 8,34 см<sup>3</sup> 0,1 н. J<sub>2</sub>  
Найдено %: As 26,93

### Реакция фениларсина с дифенилдиэтилоловом

Раствор 3,3 г фениларсина в 20 см<sup>3</sup> бензола нагревали в течение 7 часов до 240—250° с 3,5 г диэтилдифенилолова. При этом выделилось лишь 0,3 г металлического осадка, содержащего 46,84% Sn и 22,39% As.

Анализ осадка на олово:

0,1077 г вещ.: 8,5 см<sup>3</sup> 0,1 н. KClO<sub>3</sub>  
Найдено %: Sn 46,84

Анализ осадка на мышьяк:

0,1068 г вещ.: 6,38 см<sup>3</sup> 0,1 н. J<sub>2</sub>  
Найдено %: As 22,39

## Реакция фениларсина с диэтилдихлороловом

Эквимолекулярные количества фениларсина (0,37 г) и диэтилдихлоролова (0,6 г) в 20 см<sup>3</sup> бензола нагревали в запаянной трубке в течение 6 часов до 175°. После вскрытия трубки отогнали растворитель, а остаток извлекли эфиром.

По испарении эфира остаток был перекристаллизован из спирта. Получено 0,6 г диэтилдихлоролова т. пл. 82°. Так как в этом опыте реакция не прошла, то был проведен второй опыт при более высокой температуре и при избытке арсина. 5 г фениларсина (2 мол.) в 20 см<sup>3</sup> бензола нагревались с 2 г диэтилдихлоролова (2 мол.) в течение 5 часов до 235—250°. Выделившийся черный осадок весом в 1 г содержал металлического олова. Анализ показал, что осадок содержит 86,3% мышьяка, что соответствует разложению 100% исходного фениларсина на три-фениларсин и мышьяк. Из бензольного фильтрата было выделено все исходное количество неизменившегося диэтилдихлоролова.

Поступило в Редакцию

4 апреля 1934 г.



# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ ДВУМЯ СОПРИКАСАЮЩИМИСЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

Н. А. Колосовский и А. Бектуров

Лаборатория физической химии химического научно-исследовательского института  
при Средне-Азиатском государственном университете

В настоящей работе изучается распределение фенилуксусной кислоты между водой, с одной стороны, и толуолом, нитробензолом и изоамиловым спиртом с другой. Как и в предыдущих работах, все измерения произведены при 25° концентрации выражены в грамм-эквивалентах на л ( $c_1$  — водная фаза,  $c_2$  — неводная фаза). Вследствие сравнительно слабой растворимости фенилуксусной кислоты в воде область изученных концентраций является сильно ограниченной, и общие концентрации заключаются в узких пределах от 0 до 3. В табл. 1, 3 и 5 даны результаты непосредственных измерений, а в табл. 2, 4 и 6 — значения коэффициентов распределения, интерполированные графически на равноотстоящие общие концентрации.

ТАБЛИЦА 1

Система:  $C_6H_5CH_2COOH - H_2O - C_6H_5CH_3$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,044	0,012	0,032	0,375	1,075	0,079	0,996	0,079
0,068	0,017	0,051	0,353	1,259	0,091	1,168	0,078
0,083	0,020	0,063	0,317	1,443	0,103	1,340	0,077
0,138	0,027	0,111	0,243	2,090	0,130	1,960	0,066
0,614	0,063	0,551	0,114	2,265	0,130	2,135	0,061
0,767	0,067	0,700	0,096				

ТАБЛИЦА 2

Система:  $C_6H_5CH_2COOH - H_2O - C_6H_5CH_3$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	0,6	0,0624	0,5376	0,116
0,05	0,0133	0,0367	0,362	0,8	0,0687	0,7313	0,094
0,1	0,0228	0,0772	0,295	1,0	0,0775	0,9225	0,084
0,2	0,0354	0,1646	0,215	1,5	0,103	1,397	0,074
0,3	0,0460	0,2540	0,181	2,0	0,126	1,874	0,067
0,4	0,0534	0,3466	0,154	2,3	0,134	2,166	0,062
0,5	0,0587	0,4413	0,133				

ТАБЛИЦА 3

Система:  $C_6H_5CH_2COOH - H_2O - C_6H_5NO_2$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,0402	0,0067	0,0335	0,200	1,330	0,068	1,262	0,054
0,0795	0,0105	0,0690	0,152	1,647	0,076	1,571	0,048
0,294	0,0267	0,267	0,100	1,983	0,084	1,899	0,044
0,607	0,043	0,564	0,076	2,340	0,091	2,249	0,040
0,838	0,053	0,785	0,0675	2,566	0,096	2,470	0,039
1,121	0,061	1,060	0,057	2,890	0,107	2,783	0,038

ТАБЛИЦА 4

Система:  $C_6H_5CH_2COOH - H_2O - C_6H_5NO_2$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	0,8	0,0516	0,7484	0,069
0,04	0,00667	0,03333	0,200	1	0,0575	0,9425	0,061
0,07	0,0095	0,0605	0,157	1,5	0,071	1,429	0,050
0,1	0,0123	0,0877	0,140	2	0,084	1,916	0,044
0,2	0,0201	0,1799	0,112	2,5	0,084	2,406	0,039
0,4	0,0330	0,3670	0,090	3	0,11	2,89	0,038
0,6	0,0434	0,5566	0,078				

ТАБЛИЦА 5

Система:  $C_6H_5CH_2COOH - H_2O - (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,0197	0,0039	0,0158	0,246	0,473	0,016	0,457	0,035
0,0661	0,0071	0,0590	0,120	0,837	0,029	0,808	0,036
0,144	0,0070	0,137	0,051	1,090	0,038	1,052	0,036
0,231	0,0099	0,221	0,045	1,423	0,051	1,372	0,037
0,278	0,011	0,267	0,041	1,879	0,061	1,818	0,0335
0,419	0,015	0,404	0,037	2,128	0,0686	2,059	0,033

ТАБЛИЦА 6

Система:  $C_6H_5CH_2COOH - H_2O - (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	0,7	0,0237	0,6763	0,035
0,02	0,00394	0,01606	0,245	1,0	0,0347	0,9653	0,036
0,05	0,0763	0,04237	0,180	1,5	0,0528	1,4472	0,0365
0,1	0,0061	0,0939	0,065	2,0	0,0648	1,9352	0,0335
0,2	0,0089	0,1911	0,0465	2,2	0,0682	2,1318	0,032
0,4	0,0143	0,3857	0,037				



Сравнение наших данных с тремя цифрами Смиса и Уайта для распределения фенилуксусной кислоты между водою и толуолом дается в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Данные Смиса и Уайта 1929 г.				Интерполиро- вано по кривой
$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	
0,00890	0,00509	0,00381	1,336	—
0,04784	0,01349	0,03435	0,393	0,365
0,09070	0,01990	0,07080	0,281	0,307

ТАБЛИЦА 8

I фаза	II фаза	Сно- ска	I фаза	II фаза	Сно- ска
Вода	Бензол . . . .	4	Вода	Нитробензол .	1
"	Толуол . . . .	4,1	"	Этиловый эфир	3
"	Ксилол . . . .	2	"	Изоамиловый	
"	Хлороформ .	2,4	"	спирт . . . .	1

Литературная сводка по распределению фенилуксусной кислоты между жидкими фазами приводится в табл. 8.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Колосовский и Бектуров (1934). — 2. Smith, J. Phys. Chem. 25, 605 (1921). — 3. Smith, J. Phys. Chem. 25, 605, 616 (1921) и Tables annuelles 5, 1016. — 4. Smith and White, J. Phys. Chem. 33, 1953 (1929); Tables annuelles 9, 981; Landolt, Tabellen, Ergänzungsband 2, S. 464—467 (1931).

Поступило в Редакцию

4 апреля 1934 г.

# СПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОУКСУСНЫХ КИСЛОТ МЕЖДУ ВОДОЮ И ГАЛОИДО-ПРОИЗВОДНЫМИ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов

Лаборатория физической химии химического научно-исследовательского института при Средне-Азиатском государственном университете

Настоящая статья служит дополнением к трем ранее опубликованным нами работам по распределению моно-, ди- и три-хлороуксусных кислот между двумя прикасающимися жидкими фазами.<sup>1</sup> Она содержит, во-первых, данные по распределению при 25° монохлороуксусной кислоты между водою и четыреххлористым углеродом, водою и бромистым этилом и водою и иодистым метилом, дихлороуксусной кислоты между водою и четыреххлористым углеродом и водою и бромистым этилом и, наконец, трихлороуксусной кислоты между водою и иодистым метилом; во-вторых, некоторые обобщения ныне и ранее полученных результатов; в-третьих, литературную справку по вопросу о распределении этих трех кислот между двумя несмешивающимися растворителями.

В табл. 1, 3, 5, 7, 9 и 11 приведены экспериментальные значения концентрации  $c_1$  распределяемой кислоты в водном слое, выраженные в грамм-эквивалентах на литр, соответствующие концентрации  $c_2$  в слое, образованном галоидопродуктом углеводорода, и наконец вычисленные коэффициенты распределения  $\frac{c_1}{c_2}$ .

ТАБЛИЦА 1

Система:  $\text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,25955	0,2588	0,000748	346	5,5685	5,524	0,0445	124
0,52725	0,525	0,00225	233	7,155	7,082	0,073	97
1,03849	1,033	0,00549	188	9,304	9,098	0,206	44,2
1,53235	1,523	0,00935	163	10,250	9,813	0,437	22,5
2,4483	2,432	0,0163	149	10,634	10,029	0,605	16,6
3,8804	3,854	0,0264	146				

Табл. 2, 4, 6, 8, 10 и 12 содержат значения коэффициентов распределения, пропеллированные графически на равноотстоящие общие концентрации  $c_1 + c_2$ .

<sup>1</sup> Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов, Ж. О. Х. 4, 8, 9 и 10 (1934).



ТАБЛИЦА 2  
Система:  $\text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	4	3,9726	0,0274	145
0,25	0,2453	0,0007	350	5	4,9624	0,0376	132
0,4	0,398635	0,001365	292	6	5,9492	0,0508	117
0,6	0,59736	0,00264	226	7	6,9307	0,0693	100
0,8	0,79612	0,00388	205	8	7,8961	0,1039	76
1	0,99476	0,00524	190	9	8,8286	0,1714	51,5
1,5	1,49096	0,00904	165	10	9,6466	0,3534	27,3
2	1,9870	0,0130	153	10,6	10,0111	0,5889	17,0
3	2,9799	0,0201	148				

ТАБЛИЦА 3  
Система:  $\text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,1012	0,0951	0,0061	15,59	3,603	3,336	0,267	12,50
0,2629	0,246	0,0169	14,56	5,713	5,315	0,398	13,35
0,4846	0,452	0,0326	13,86	7,673	7,066	0,607	11,64
0,8035	0,747	0,0565	13,22	9,343	7,831	1,512	5,18
1,539	1,421	0,118	11,96	9,598	7,982	1,616	4,94
2,480	2,289	0,191	11,98				

ТАБЛИЦА 4  
Система:  $\text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,1	0,09398	0,00602	15,6	5,7	5,3028	0,3972	13,35
0,5	0,46633	0,03367	13,85	6	5,579	0,421	13,25
1	0,9275	0,0725	12,8	7	6,8434	0,5166	12,55
2	1,8444	0,1556	11,85	8	7,333	0,667	11,00
3	2,773	0,227	12,2	9	8,005	0,995	8,05
4	3,708	0,292	12,7	9,6	7,984	1,616	4,94
5	4,6466	0,3534	13,15				

ТАБЛИЦА 5  
Система:  $\text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{J}$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,2176	0,213	0,0046	46,3	4,985	4,811	0,174	27,65
0,3502	0,352	0,0082	42,9	6,271	6,028	0,243	24,8
0,6322	0,617	0,0162	38,1	7,830	7,464	0,366	20,4
0,9840	0,955	0,0290	32,9	9,323	8,623	0,700	12,3
1,5181	1,468	0,0501	29,3	9,828	8,859	0,969	9,14
2,5959	2,503	0,0929	26,9	9,791	8,688	1,103	7,88
3,516	3,485	0,131	26,6				

ТАБЛИЦ

Система:  $\text{CH}_2\text{ClCOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{I}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	6	5,7753	0,2247	25,7
0,2	0,19582	0,00418	46,8	7	6,7083	0,2917	23,0
0,5	0,48792	0,01208	40,4	8	7,610	0,390	19,0
1	0,9705	0,0295	32,9	9	8,404	0,596	14,1
2	1,9313	0,0687	28,1	9,5	8,708	0,792	11,0
3	2,8913	0,1087	26,6	9,8	8,849	0,951	9,3
4	3,8561	0,1439	26,8	9,9	8,847	1,053	8,4
5	4,8252	0,1748	27,6	9,8	8,7	1,1	7,9

ТАБЛИЦА 7

Система:  $\text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,216853	0,216	0,000853	253	6,176	6,081	0,095	64,0
0,46481	0,462	0,00281	164	6,858	6,739	0,119	56,6
0,85378	0,846	0,00778	109	7,100	6,953	0,147	47,3
1,4988	1,481	0,0178	83,2	7,819	7,593	0,226	33,6
2,2319	2,203	0,0289	76,2	8,333	7,881	0,452	17,4
3,3117	3,269	0,0427	76,6	8,459	7,762	0,697	11,1
4,9888	4,926	0,0628	78,4	8,668	5,798	2,870	2,0

ТАБЛИЦА 8

Система:  $\text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	4	3,9496	0,0504	78,4
0,2	0,199234	0,000766	260	5	4,937	0,063	78,4
0,4	0,39787	0,00213	187	6	5,912	0,088	67,2
0,6	0,5959	0,0041	145	7	6,8635	0,1365	50,3
0,8	0,7932	0,0068	117	8	7,728	0,272	28,4
1	0,9902	0,0098	101	8,2	7,843	0,357	22,0
1,5	1,4822	0,0178	83,2	8,4	7,868	0,532	14,8
2	1,9744	0,0256	77,2	8,6	7,37	1,23	6,0
3	2,9610	0,0390	76,0	8,68	4,34	4,34	1,0

ТАБЛИЦА 9

Система:  $\text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,0643	0,0548	0,0095	5,77	2,000	1,520	0,480	3,17
0,0924	0,0726	0,0156	4,92	2,630	2,002	0,628	3,19
0,437	0,344	0,093	3,70	4,148	3,238	0,910	3,56
0,736	0,569	0,164	3,41	6,024	4,681	1,343	3,49
0,930	0,866	0,264	3,28				



ТАБЛИЦА 10

Система:  $\text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	2	1,520	0,480	3,17
0,06	0,0512	0,0088	5,8	3	2,294	0,706	3,25
0,1	0,083	0,017	4,9	4	3,115	0,885	3,52
0,5	0,392	0,108	3,63	5	3,913	1,087	3,60
1	0,765	0,235	3,26	6	4,664	1,336	3,49

ТАБЛИЦА 11

Система:  $\text{CCl}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{J}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,2054	0,1974	0,0080	24,68	2,719	2,000	0,719	2,78
0,3556	0,3345	0,0211	15,85	3,575	2,594	0,981	2,64
0,6182	0,5638	0,0544	10,36	4,764	3,440	1,324	2,60
0,963	0,839	0,124	6,77	5,142	3,440	1,702	2,02
1,385	1,146	0,239	4,79	5,107	3,174	1,933	1,64
2,194	1,650	0,544	3,03	5,098	2,931	2,167	1,35

ТАБЛИЦА 12

Система:  $\text{CCl}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{J}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	1,5	1,2196	0,2804	4,35
0,2	0,19222	0,00778	24,7	2	1,5238	0,4762	3,20
0,4	0,3748	0,0252	14,9	3	2,20	0,80	2,75
0,6	0,5487	0,0513	10,7	4	2,92	1,08	2,70
0,8	0,7121	0,0879	8,1	5	3,57	1,43	2,50
1	0,8677	0,1323	6,56	5,1	3,43	1,67	2,05

На основании полученного до сих пор в лаборатории физической химии Средне-Азиатского университета экспериментального материала, касающегося 85-ти различных систем (преимущественно с органическими кислотами в качестве распределяемых веществ), можно уже сделать некоторые обобщающие выводы относительно общего хода кривых распределения указанных кислот между двумя соприкасающимися жидкими фазами: водной и неводной.

Если распределяемое вещество при известных концентрациях способно вызвать неограниченную растворимость обеих соприкасающихся фаз, то изменение коэффициента распределения в функции от общей концентрации может быть изображено одной из двух кривых I или II, представленных на рис. 1. При повышении концентрации коэффициенты распределения по обеим этим кривым стремятся, очеви-

ти сверху или снизу к тому же самому предельному значению, равному единице соответствующему моменту наступления беспредельной смешиваемости слоев.

В том случае, когда коэффициент распределения при всех концентрациях остается больше единицы, мы получаем кривую типа *ABCD*, а если при некоторых значениях концентраций коэффициент распределения может принимать значения меньше единицы, то получается кривая второго типа — *abcd*. Во всяком случае при очень больших разведениях коэффициенты распределения  $\frac{c_1}{c_2}$ , повидимому, всегда должны быть больше единицы, что обуславливается, с одной стороны, возможным явлением распада ассоциированных молекул в органическом растворителе, а с другой — наличием электролитической диссоциации кислоты в водном слое и полной или почти полной неспособностью образующихся ионов переходить в неводную среду малой диэлектрической постоянной.

Примерами кривой *I* типа (*ABCD*) могут служить кривые распределения трех хлороуксусных кислот между водою и тетрахлорметаном, а примерами кривой *II* типа *abcd* — кривые распределения ди- и трихлороуксусных кислот между водою и ортонитротолуолом. Однако часто, как кривая *I*, так и кривая *II* могут по тем или иным причинам оказаться неполными и экспериментально обнаруживаются лишь их отдельные отрезки. В том случае, когда измерения не удается продолжить до самых высоких концентраций вследствие сближения критических весов обоих слоев и чрезвычайно медленной расслаиваемости системы, получают лишь отрезки кривых *ABC* (например, при распределении трихлороуксусной кислоты между водою и хлороформом) или *abc* (например, при распределении дихлороуксусной кислоты между водою и нитробензолом). Иногда, наоборот, в том случае, когда первоначальное резкое понижение кривой имеет место при слишком слабых, аналитически трудно уловимых, концентрациях, оказывается невозможным обнаружить существование всего отрезка кривой *ab* и тогда вместо полных кривых *II* остаются лишь их отрезки *bcd* (например, в случае распределения трихлороуксусной кислоты между водою и спиртами), или даже только отрезки *cd* (распределение монохлороуксусной кислоты между водою и некоторыми спиртами).

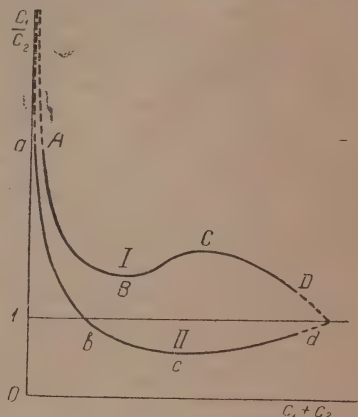


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 13

Распределение монохлороуксусной кислоты

фаза	II фаза	Сноски	I фаза	II фаза	Сноски
Вода	Бензол . . . . .	6, 4, 13, 8	Вода	Ортонитротолуол . . . .	9
"	Толуол . . . . .	6, 13, 9	"	Этиловый эфир . . . . .	5, 13, 12, 8
"	Ксилол . . . . .	8	"	Изобутиловый спирт . . .	9
"	Хлороформ . . . . .	7, 13, 9	"	Амиловый спирт . . . .	9
"	Тетрахлорметан . . . . .	7, 13, 9	"	Изоамиловый спирт . . .	9
"	Бромформ . . . . .	7, 13	"	Оливковое масло . . . .	2
"	Бромистый этил . . . . .	9	Водные		
"	Иодистый метил . . . . .	9	растворы	Этиловый эфир . . . . .	5, 12
"	Сероуглерод . . . . .	7	"	Норм. бутиловый эфир . .	11
"	Нитробензол . . . . .	9	Глицерин	Ацетон . . . . .	13

Наконец, в том случае, когда распределяемое вещество обладает ограниченной растворимостью в воде, мы получаем для всех систем, независимо от химической



природы второго растворителя, пучек кривых, подходящих из бесконечности к одному общему центру схождения. Более подробно этот последний вопрос разбирает одним из авторов в статье под заглавием: „О центрах схождения кривых распределения веществ между двумя соприкасающимися жидкими фазами“, помещенная в сборнике Центрографической лаборатории, посвященном столетию со дня рождения Д. И. Менделеева.

ТАБЛИЦА 14  
Распределение дихлороуксусной кислоты

	II фаза	Сноска	I фаза	II фаза	Сноска
Вода	Бензол . . . . .	3, 4, 8	Вода	Нитробензол . . . . .	9
"	Толуол . . . . .	9	"	Орто-нитротолуол . . . . .	9
"	Ксилол . . . . .	8	"	Этиловый эфир . . . . .	13, 8
"	Хлороформ . . . . .	9	"	Оливковое масло . . . . .	2
"	Тетрахлорметан . . . . .	9	Водные растворы	Норм. бутиловый эфир . . . . .	11
"	Бромистый этил . . . . .	9	Глицерин	Ацетон . . . . .	13

ТАБЛИЦА 15  
Распределение трихлороуксусной кислоты

I фаза	II фаза	Сноска	I фаза	II фаза	Сноска
Вода	Бензол . . . . .	10, 3, 14, 8, 1	Вода	Серовуглерод . . . . .	1
"	Толуол . . . . .	9	"	Нитробензол . . . . .	1, 9
"	Ксилол . . . . .	8	"	Орто-нитротолуол . . . . .	9
"	Изопропилбензол . . . . .	9	"	Этиловый эфир . . . . .	13, 8
"	Амилен . . . . .	10, 14	"	Амиловый спирт . . . . .	9
"	Хлороформ . . . . .	1, 9	"	Изоамиловый спирт . . . . .	9
"	Тетрахлорметан . . . . .	1, 9	"	Бензойный спирт . . . . .	9
"	Бромистый этил . . . . .	9	"	Оливковое масло . . . . .	2
"	Иодистый метил . . . . .	9	"	Ацетон . . . . .	13

В заключение в табл. 13, 14 и 15 мы даем перечень систем, в которых либо изучалось распределение хлороуксусных кислот между двумя растворителями и список относящейся к вопросу литературы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андреасов Л. М., Украинский хим. журн. **3**, 463 (1928).—2. Bodansky M., Meigs A. V., Journ. Phys. Chem. **36**, 814 (1932).—3. Drucker C., Zts. phys. Chem. **49**, (1904).—Georgievics G. V., Monatshefte f. Chem. **36**, 27 (1915); Zts. phys. Chem. **90**, (1915); Tables annuelles, **4**, 824 et **5**, 1019.—5. Hantzsch und Vagt, Zts. phys. Chem. **705** (1901).—6. Herz W. und Fischer, Ber. **38**, 1138 (1905).—7. Herz W. und Lewy, Elektrochem. **11**, 818 (1905).—8. Knaus C., Thèse. Bâle. 1923; Tables annuelles, **6**, 952.—9. Колосовский Н. А. и Куликов Ф. С., 4 статьи в Ж. О. Х. за 1934 и 1 статья в Zts. phys. Chem. за 1934 г.—10. Nernst W. und Hohmann, Zts. phys. Chem. **11**, 345, 370 (1893).—11. Randall M. and Failey C. F., J. Am. Chem. Soc. **49**, 2678 (1927); Chemical Reviews **4**, 291 (1927).—12. Schreiner E., Zts. anorg. und allg. Chem. **122**, 203 (1922); Tables annuelles **5**, 1011.—13. Smith H. W., J. Phys. Chem. **25**, 204, 605, 616, 721 (1922); Tables annuelles **5**, 1014 et 1016.—14. Шилов Н. А. и Лепинь Л. К., Zts. phys. Chem. **101**, 353 (1927).

Поступило в Редакцию

5 апреля 1934 г.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛОНОВОЙ И ЭТИЛИДЕНМОЛОЧНОЙ КИСЛОТ МЕЖДУ ВОДОЮ И ПРЕДЕЛЬНЫМИ ОДНОАТОМНЫМИ ЖИРНЫМИ СПИРТАМИ

Н. А. Колосовский и А. Бектуров

Лаборатория физической химии химического научно-исследовательского института при Средне-Азиатском государственном университете

Многоосновные кислоты и окси-кислоты, вообще говоря, довольно плохо растворяются в различных органических растворителях, в частности в углеводородах и их галоидопроизводных. Поэтому при изучении распределения упомянутых

ТАБЛИЦА 1

Система:  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2-\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,0273	0,0178	0,0095	1,87	1,903	1,061	0,842	1,26
0,0391	0,0237	0,0154	1,53	2,929	1,660	1,269	1,31
0,0631	0,0356	0,0276	1,29	3,498	1,992	1,506	1,32
0,1348	0,0755	0,0593	1,27	4,572	2,615	1,957	1,34
0,368	0,202	0,166	1,22	5,817	3,374	2,443	1,38
0,522	0,285	0,237	1,20	6,997	3,997	3,000	1,33
0,747	0,403	0,344	1,17	7,465	4,204	3,261	1,29
0,771	0,415	0,356	1,17				

ТАБЛИЦА 2

Система:  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2-\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	0,8	0,431	0,369	1,17
0,02	0,0135	0,0065	2,08	1	0,541	0,459	1,18
0,04	0,0241	0,0159	1,52	2	1,119	0,881	1,27
0,06	0,0341	0,0259	1,32	3	1,70	1,30	1,31
0,08	0,0449	0,0351	1,28	4	2,28	1,72	1,33
0,1	0,0561	0,0439	1,28	5	2,87	2,13	1,35
0,2	0,1107	0,0839	1,24	6	3,48	2,52	1,38
0,4	0,219	0,181	1,21	7	4,00	3,00	1,33
0,6	0,325	0,275	1,18	7,5	4,21	3,29	1,28

от между двумя соприкасающимися жидкими фазами приходится ограничиваться эфирными, содержащими в качестве растворителей воду, простые эфиры и спирты.



В связи с этим в настоящей работе нами изучено распределение малоновой кислоты между водою и тремя спиртами: изобутиловым, амиловым и изоамиловым и распределение этилиденмолочной кислоты между водою и изоамиловым спиртом. Полученные результаты измерений при 25° приведены в табл. 1, 3, 5 и 7, где представляет концентрацию кислоты в водной фазе, выраженную в грамм-эквивалентах

ТАБЛИЦА 3  
Система:  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,295	0,206	0,089	2,315	6,344	4,209	2,135	1,97
0,726	0,496	0,236	2,10	7,396	4,880	2,516	1,94
2,081	1,311	0,770	1,75	8,326	5,581	2,745	2,03
2,561	1,616	0,945	1,71	9,454	6,420	3,034	2,116
3,004	1,906	1,098	1,736	11,040	7,609	3,431	2,20
3,461	2,211	1,250	1,77	13,999	9,699	4,300	2,255
4,041	2,608	1,433	1,82	15,913	10,827	5,086	2,13
4,925	3,202	1,723	1,86	16,866	11,315	5,551	2,04
5,535	3,629	1,906	1,904	18,360	11,986	6,374	1,88

ТАБЛИЦА 4  
Система:  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,3	0,2096	0,0904	2,318	12	8,296	3,704	2,24
0,5	0,3435	0,1565	2,195	13	9,006	3,994	2,255
1	0,665	0,335	1,985	14	9,699	4,301	2,255
2	1,261	0,739	1,706	15	10,327	4,673	2,21
4	2,616	1,384	1,79	16	10,872	5,128	2,12
6	3,938	2,062	1,91	17	11,376	5,624	2,023
8	5,360	2,640	2,03	18	11,827	6,173	1,916
10	6,827	3,173	2,152	18,4	11,996	6,404	1,873

ТАБЛИЦА 5  
Система:  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2-\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	
0,0243	0,0168	0,0075	2,24	1,881	1,254	0,627	2,00
0,116	0,079	0,037	2,14	2,357	1,590	0,767	2,07
0,309	0,206	0,103	2,00	3,106	2,133	0,973	2,19
0,449	0,299	0,150	1,99	4,003	2,806	1,197	2,34
0,618	0,412	0,206	2,00	4,828	3,443	1,385	2,49
0,954	0,636	0,318	2,00	5,527	3,984	1,544	2,58

тах на литр, а  $c_2$  — соответствующую концентрацию в спиртовой фазе. В табл. 4, 6 и 8 даны коэффициенты распределения  $\frac{c_1}{c_2}$ , интерполированные на равноотстоящие общие концентрации  $c_1 + c_2$ .

Между общими концентрациями— 2 и 7,7 коэффициент распределения выражается следующим линейным уравнением:

$$\frac{c_1}{c_2} = 2,365 - 0,1522(c_1 + c_2).$$

ТАБЛИЦА 6

Система:  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,025	0,01728	0,00772	2,24	1,9	1,267	0,633	2,00
0,050	0,0344	0,0156	2,21	2	1,338	0,662	2,02
0,075	0,0514	0,0236	2,18	3	2,057	0,947	2,18
0,1	0,0684	0,0316	2,16	4	2,802	1,198	2,34
0,2	0,1351	0,0649	2,08	5	3,571	1,429	2,50
0,3	0,2	0,1	2,00	5,5	3,964	1,536	2,58

ТАБЛИЦА 7

Система:  $\text{CH}_3\text{CHONCOOH} - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,210	0,152	0,058	2,62	2,634	1,750	0,884	1,98
0,503	0,358	0,145	2,47	4,376	2,760	1,616	1,71
0,747	0,526	0,221	2,38	5,269	3,218	2,051	1,57
1,159	0,8006	0,358	2,24	6,893	3,919	2,974	1,32
2,006	1,350	0,656	2,06	7,655	4,178	3,477	1,20

ТАБЛИЦА 8

Система:  $\text{CH}_3\text{CHONCOOH} - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,2	0,14483	0,05517	2,625	1	0,6966	0,3034	2,296
0,4	0,28617	0,11383	2,514	1,5	1,0268	0,4732	2,170
0,6	0,4252	0,1748	2,432	2	1,346	0,654	2,058
0,8	0,5621	0,2379	2,363	7,7	4,189	3,511	1,193

Путем экстраполирования этого уравнения мы находим, что коэффициент распределения молочной кислоты делается равным единице при общей концентрации

$$c_1 + c_2 = 8,97.$$

Система малоновая кислота—вода—изоамиловый спирт дает довольно отливо кривую, удовлетворяющую правилу прямолинейного диаметра, уравнение которого имеет следующий вид:

$$x = 2,578 \frac{c_1}{c_2} - 4,075.$$



Проверка этого уравнения дается в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$		$\frac{a+b}{2}$	$x$
	$a$	$b$		
2,24	0,025	3,375	1,70	1,70
2,21	0,050	3,188	1,62	1,62
2,18	0,075	3,000	1,54	1,545
2,16	0,1	2,875	1,49	1,49
2,08	0,2	2,375	1,29	1,29
2,00	—	—	—	1,081

Перечни систем, для которых до сих пор изучалось распределение малоновой и этилиденмолочной кислот между различными несмешивающимися растворителями даются в табл. 10 и 11.

ТАБЛИЦА 10

Распределение малоновой кислоты

I фаза	II фаза	Сноски	I фаза	II фаза	Сноски
Вода	Этиловый эфир .	5, 2, 9, 10, 6	Вода	Изоамиловый сп. .	7
"	Изобутиловый сп.	7	Глицерин	Ацетон . . . . .	10
"	Амиловый спирт .	7			

ТАБЛИЦА 11

Распределение этилиденмолочной кислоты

I фаза	II фаза	Сноски	I фаза	II фаза	Сноски
Вода	Хлороформ . . . .	10	Вода	Анилин . . . . .	1 (1925)
"	Этиловый эфир .	8, 10, 3, 4		Орто-толуидин . .	1 (1927)
"	Амиловый спирт .	3, 4	$H_2SO_4$ aq	Этиловый эфир .	3, 4
"	Изоамиловый " .	7	$H_2SO_4$ aq	Амиловый спирт .	3, 4

## ЛИТЕРАТУРА

1. Angelescu E. Bull. Soc. chim. România, 7, 72 (1925); 9, 19 (1927). — 2. Chanler, J. Am. Chem. Soc. 30, 694 (1908). — 3. Dietzel R. und Rosenbaum E., Biochem. Z. 185, 175 (1927) Landolt Tabellen, Egb. 2, 462 (1931). — 4. Dietzel R. und Schmitt P. Z. f. Unters. der Lebensmittel, 63, 369 (1932). — 5. Klobbie, Zts. phys. Chem. 24, 615 (1897).
6. Кнаус С., Thèse. Bâle. 1923; Tables annuelles, 6, 952. — 7. Колосовский и Бектуров. Эта статья. — 8. Pinnow J. Zts. anal. Chem. 50, 154 (1911); 54, 321 (1915); Ber. 1662 (1919); Zts. f. die Unters. der Nahrungs- und Genussmittel 32, 257 (1916); 37, 49 (1914), 204 (1922); Landolt Tabellen, 1, 744 (1923). — 9. Sabalitschka Th. Ber. deut. chem. Gesell. 53, 1383 (1920); Archiv der Pharmazie, 267, Heft 4 (1929). — 10. Smith H. W. J. Ph. Chem. 25, 204, 605, 616, 721 (1921); Tables annuelles. 5, 1015—1016.

Поступило в Редакцию  
9 апреля 1934 г.

## О СМЕШАННЫХ АЛКОГОЛЯТАХ МАГНИЯ И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, ОБРАЗУЕМЫХ МАГНИЙ-ИОД-АЛКОГОЛЯТАМИ С АЛЬДЕГИДАМИ И НЕКОТОРЫМИ ДИКЕТОНАМИ

В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлова

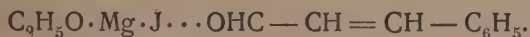
Лаборатория органической химии Ленинградского университета

Как уже было сообщено раньше,<sup>1</sup> магний-иод-алкоголяты образуют молекулярные соединения с бензофеноном и некоторыми другими кетонами, причем изученных нами случаях с одной частицей алкоголята связывается только одна тица кетона. Тогда же было отмечено значение этих соединений, как тождественных с металлическими производными гемикеталей.

Еще больший интерес представляло получение молекулярных соединений смешанных алкогольатов с альдегидами, так как подобные молекулярные соединения можно рассматриваются как промежуточные продукты при целом ряде реакций. Молекулярные соединения магний-иод-алкоголятов с альдегидами получены нами тех же условиях и при помощи тех же методов, какие были применены для получения соединений с кетонами. Мы произвели опыты с альдегидами бензойным, ооричным, так как эти два альдегида не способны к альдольному уплотнению. оисительно бензойного альдегида известно также, что эфирная конденсация его влиянием магний-галоид-алкоголятов протекает очень медленно.

При прибавлении к магний-иод-этилату одной молекулы бензойного альдегида азавался вязкий полутвердый осадок, который дальнейшему исследованию не вергался. При прибавлении же избытка бензойного альдегида был получен кри- лический осадок, который на одну молекулу алкогольата содержал больше одной, меньше двух молекул альдегида.

При действии на магний-иод-этилат коричнеого альдегида в обоих случаях учены твердые осадки молекулярных соединений. При этом, в случае прибавле- немного более одной молекулы альдегида к одной молекуле алкогольата состав ученного осадка точно соответствовал соединению:



В случае же прибавления избытка альдегида (трех молекул) в полученном ке, как и в опыте с бензойным альдегидом, на одну молекулу алкогольата содер- ось больше одной, но меньше двух молекул альдегида.

Магний-иод-трет.-бутилат с бензойным альдегидом образует молекулярные соеди- я двух типов: при прибавлении немного больше одной молекулы альдегида издается соединение, содержащее алкогольат и альдегид в эквимолекулярных коли- вах:



<sup>1</sup> Ж. О. Х. 2, 105 (1932).

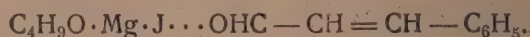


При прибавлении же избытка бензойного альдегида (трех молекул) образует молекулярное соединение магний-иод-трет.-бутилата с двумя молекулами бензойного альдегида:



Последнее соединение подвергнуто гидролизу и выделены третичный бутиловый спирт, а также бензойный альдегид в количествах, соответствующих приведенной формуле. Оба молекулярных соединения получаются с хорошими выходами, около 90% от теоретического количества.

Точно такие же результаты получены при взаимодействии магний-иод-норм.-бутилата с коричневым альдегидом. Магний-иод-норм.-бутилат в эфире легко растворяется и при получении его действием бутилового спирта на раствор магний-метила в противоположность магний-иод-трет.-бутилату из раствора не выделяется. При приливании к этому раствору одной молекулы коричневого альдегида получается молекулярное соединение, элементарный состав которого хорошо отвечает формуле



Выход 71% от теоретического количества. При прибавлении же избытка коричневого альдегида (трех молекул) выделяется твердый осадок, представляющий собой молекулярное соединение магний-иод-норм. перв. бутилата с двумя частями коричневого альдегида:



Выход достигает 90% от теоретического количества. После гидролиза этого соединения из него выделены обратно бутиловый спирт и коричневый альдегид.

Таким образом эти опыты показали, что альдегиды с магний-иод-алкоголятами могут образовывать молекулярные соединения двух типов:



т. е., в отличие от кетонов, с одной частицей магний-иод-алкоголята могут связываться не только одна, но и две частицы альдегида.

С целью установления типов молекулярных соединений, образуемых магний-иод-алкоголятами с дикетонами, была изучена реакция взаимодействия магний-иод-норм. перв.-бутилата с бензилом. Опыты произведены с разными относительными количествами бензила. Однако во всех случаях было получено одно и то же молекулярное соединение, содержащее компоненты в эквимолекулярных количествах. Элементарный анализ дал числа, хорошо отвечающие формуле:



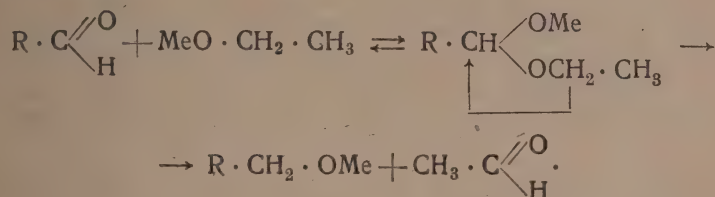
Этой же формуле соответствуют количества бутилового спирта и бензила, выделенные из полученного соединения после его гидролиза. Выход близок к теоретическому.

Известно большое число реакций, протекающих под влиянием алкоголятов, в частности под влиянием смешанных алкогольатов магния. Таковы, например, реакция альдольного уплотнения альдегидов и кетонов, сложно-эфирной конденсации альдегидов, восстановление альдегидов в соответствующие спирты и т. п. В. Гриниер и М. Флюшер<sup>1</sup> дали метод альдольного уплотнения альдегидов и кетонов под влиянием смешанных алкогольатов в эфирном растворе. Г. Меервейн и Р. Шмидт<sup>2</sup> восстанавливают альдегиды в соответствующие спирты в растворах абсолютных спиртов в присутствии алкогольатов алюминия или смешанных алкогольатов

<sup>1</sup> V. Grignard и M. Fluchaire, Ann. Chim. (10) 9, 5 (1928).

<sup>2</sup> H. Meerwein и R. Schmidt, Lieb. Ann. 444, 221 (1925).

Полученные до сего времени экспериментальные данные не дают возможности ановить механизм этих реакций. Тем не менее большинство исследователей объяс-  
ют течение этих и подобных им реакций первоначальным образованием в каче-  
е промежуточных продуктов металлических производных так называемых геми-  
еталей, т. е. продуктов присоединения алкоколятов к альдегидам или кетонам.  
Г. Меервейн и Р. Шмидт дают такую схему изученных ими реакций  
становления альдегидов:

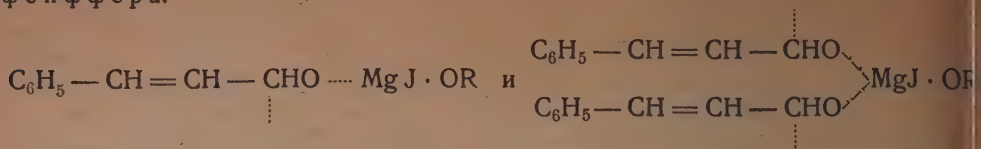


Лучше всего описанные выше молекулярные соединения магний-иод-алкого-

<sup>3</sup> Bull. (4), 35, 741 (1924).



лятов с альдегидами выражаются формулами, построенными согласно воззрению Пфейффера:



Эти формулы хорошо передают также увеличение активности частицы альдегида, связанной с алкоголятом.

Каково бы ни было строение полученных молекулярных соединений магний-иод-алкоголятов с альдегидами и кетонами, нельзя не признать их тождественными с так называемыми металлическими производными гемацеталей или гемикеталей — этими гипотетическими промежуточными продуктами вышеупомянутых реакций, как образуются они в совершенно одинаковых условиях. А потому факт получения и выделения в свободном состоянии этих соединений даст возможность экспериментально подойти к изучению механизма упомянутых выше альдегидных и кетонных реакций.

Изложенная работа выполнена на средства Комитета по химизации народного хозяйства СССР, которому и выражаем здесь нашу глубокую благодарность.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие условия ведения реакций, аппаратура, приготовление исходных реактивов, вычисление количества их, взятых в реакцию и т. п. в нижеизложенных опытах были те же, которые применялись при получении молекулярных соединений магний-иод-алкоголятов с кетонами. Поэтому в данном случае ограничиваемся ссылкой на первое сообщение.<sup>1</sup> Для ослабления действия смешанного алкоголята альдегид во всех нижеописанных опытах приливанию альдегида к алкоголяту проводилось при охлаждении охладительной смесью.

#### Получение молекулярных соединений магний-иод-этилата с бензойным альдегидом

1. Действие одной частицы бензойного альдегида на одну частицу алкоголята. Из отстоявшегося эфирного раствора, содержащего  $\frac{1}{5}$  г/мол. магний-иодметила в общем объеме 160 см<sup>3</sup>, взято 57 см<sup>3</sup> и прибавлен раствор 2,9 г этилового спирта ( $9,2 \text{ г} \cdot 0,35 \cdot 0,9 = 2,9 \text{ г}$ ) в 20 см<sup>3</sup> эфира. Нагрет в течение получаса и затем при охлаждении постепенно прилит раствор 7,5 г бензойного альдегида ( $21,2 \text{ г} \cdot 0,35 \cdot 0,9 \cdot 1,1 = 7,45 \text{ г}$ ) в 20 см<sup>3</sup> эфира, т. е. на 10% больше эквимолекулярного количества. На дне образовалась вязкая, вазелинообразная масса, которая не затвердела и при длительном охлаждении, и дальнейшее исследование не подвергалась.

Как в этом, так и во всех последующих опытах магний-иод-алкоголят получался действием соответствующего спирта на раствор магний-иод-метила, а раствор магний-иод-метила, как известно, содержит лишь весьма незначительные количества иодистого магния. Поэтому, хотя магний-иод-этилат и магний-иод-трет.-бутилат выделяются из раствора при получении их указанным способом, в описываемых опытах мы не выделяли их в чистом виде, а прибавляли раствор альдегида непосредственно к полученной реакционной смеси. Ранее описанные опыты получения молекулярного соединения магний-иод-этилата с бензофеноном, а также ниже описываемые опыты получения молекулярного соединения магний-иод-трет.-бутилата с двумя частицами бензойного альдегида показывают, что получаются совершенно одинаковые результаты независимо от того, был ли раствор альдегида (или кетона)

<sup>1</sup> Ж. О. Х. 2, 120 (1932).

бавлен к предварительно выделенному кристаллическому алкогольату или он был бавлен непосредственно к реакционной смеси.

2. Действие избытка бензойного альдегида на магний-иод-этил. Из отстоявшегося эфирного раствора, содержащего  $\frac{1}{10}$  г/мол. магний-метила в общем объеме 80 см<sup>3</sup>, взято 22 см<sup>3</sup> и прибавлен раствор 1,15 г этилового спирта ( $4,6 \text{ г} \cdot 0,28 \cdot 0,9 = 1,16 \text{ г}$ ) в 15 см<sup>3</sup> эфира. Нагрето в течение полутора часов и затем при охлаждении постепенно прилит раствор 7,3 г бензойного альдегида ( $6 \text{ г} \cdot 0,28 \cdot 0,9 \cdot 2,75 = 7,34 \text{ г}$ ) в 30 см<sup>3</sup> эфира, т. е. в 2,75 раз больше эквимолекулярного количества. Когда было прилито около половины раствора альдегида, образовалась вязкая, полутвердая масса; по мере дальнейшего приливания на стенках баллона стали выделяться кристаллы. Когда был прилит весь альдегид, действие кристаллики продолжено еще в течение двадцати минут, после чего осадок отделен от раствора. Образовавшийся твердый осадок прилип к стенкам баллона и слить его вместе с раствором на воронку Бюхнера нельзя было. Поэтому эфирный раствор с осадка, последний в баллоне несколько раз промыт эфиром и затем в баллоне создан вакуум на сутки. Получено 7,8 г порошкообразного вещества светлого цвета.

Теоретический выход для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} = 7,56 \text{ г}$

" " "  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} = 10,2 \text{ г}$

0,2071 г вещ.: 0,3074 г CO<sub>2</sub>; 0,0745 г H<sub>2</sub>O

0,1188 г вещ.: 0,1770 г CO<sub>2</sub>; 0,0400 г H<sub>2</sub>O

Найдено %: C 40,50; 40,63; H 4,00; 3,74

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  Вычислено %: C 35,73; H 3,64

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  " %: C 47,02; H 4,16

0,3357 г и 0,4320 г вещ.: 0,0960 г и 0,1300 г Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

0,3023 г вещ. потребовали 7,59 см<sup>3</sup> 0,1 н. AgNO<sub>3</sub>

0,2492 г " " 6,16 см<sup>3</sup> 0,1 н. AgNO<sub>3</sub>

Найдено %: Mg 6,25; 6,59; J 31,88, 31,39

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  Вычислено %: Mg 8,04; J 42,01

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  " %: Mg 5,95; J 31,14

Полученные числа элементарного анализа показывают, что с одной частицей магний-иод-этилата связалось больше одной, но меньше двух частиц альдегида.

#### Получение молекулярных соединений магний-иод-этилата с коричневым альдегидом

1. Действие одной частицы коричневого альдегида на одну частицу магний-иод-этилата.

Из эфирного раствора, содержащего  $\frac{3}{20}$  г/мол. магний-иод-метила в общем объеме 120 см<sup>3</sup>, взято 27 см<sup>3</sup> и прибавлен раствор 1,43 г этилового спирта ( $2 \cdot 0,23 \cdot 0,9 = 1,43 \text{ г}$ ) в 20 см<sup>3</sup> эфира. Нагрето в течение получаса, и затем при охлаждении прилит понемногу раствор 4,4 г коричневого альдегида ( $19,8 \text{ г} \cdot 0,23 \cdot 0,9 \cdot 1,05 = 4,3 \text{ г}$ ) в 30 см<sup>3</sup> эфира, т. е. на 5% больше эквимолекулярного количества. Выделился твердый осадок. После прибавления всего альдегида реакция продолжалась еще в течение получаса. Осадок отфильтрован на воронке Бюхнера несколько раз промыт эфиром. Помещен в вакуум-эксикатор на 1 час. Получено около 10 г порошкообразного вещества светложелтого цвета, т. е. почти теоретическое количество молекулярного соединения



Теоретический выход =  $32,83 \text{ г} \cdot 0,23 \cdot 0,9 = 10,14 \text{ г}$

0,2237 г вещ.: 0,3262 г CO<sub>2</sub>; 0,0862 г H<sub>2</sub>O

0,1848 г " 0,2693 г CO<sub>2</sub>; 0,0597 г H<sub>2</sub>O

Найдено %: C 39,77; 39,74; H 4,28; 3,60

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ . Вычислено %: C 40,21; H 3,96

0,3577 г вещ.: потребовалось 10,81 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора AgNO<sub>3</sub>

Найдено %: J 38,38

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ . Вычислено %: J 38,68



## 2. Действие избытка коричневого альдегида на магний-иод-этилат.

Из эфирного раствора, содержащего  $1/10$  г/мол. магний-иод-метила в объеме  $80 \text{ см}^3$ , взято  $15 \text{ см}^3$  и прибавлен раствор  $0,8 \text{ г}$  этилового спирта ( $4,6 \text{ г} \cdot 0,19 \cdot 0,9 = 0,79 \text{ г}$ ) в  $15 \text{ см}^3$  эфира. Нагрето в течение получаса, и затем при охлаждении прилит раствор  $7,0 \text{ г}$  коричневого альдегида ( $13,2 \text{ г} \cdot 0,19 \cdot 0,9 \cdot 3,6 = 6,77 \text{ г}$ ) в  $40 \text{ см}^3$  эфира, т. е. в 3 раза больше эквимолекулярного количества. С самого начала прибавления альдегида на стенках баллона стали оседать крупные твердые вещества желтого цвета. Постепенно на дне образовался большой осадок. После прибавления всего альдегида размешивалось еще 20 минут. Осадок отфильтрован на воронке Бюхнера, несколько раз промыт эфиром и помещен в вакуум-эксикатор на несколько часов. Получено около  $7 \text{ г}$  вещества светлооранжевого цвета.

Теоретический выход для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO} = 5,61$

„ „ „  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots 2 \text{ C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO} = 7,1$

$0,1066 \text{ г}$  вещ.:  $0,1730 \text{ г}$   $\text{CO}_2$ ;  $0,0400 \text{ г}$   $\text{H}_2\text{O}$

Найдено %: C 44,26; H 4,16

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$  Вычислено %: C 40,21; H 3,96

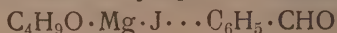
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots 2 \text{ C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$  „ %: C 52,14; H 4,56

Полученные числа анализа и в этом случае показывают, что с одной частицы магний-иод-этилата связалось больше одной, но меньше двух частиц альдегида.

## Получение молекулярных соединений магний-иод-трет.-бутилата с бензойным альдегидом

### 1. Действие одной частицы бензойного альдегида на одну частицу магний-иод-трет.-бутилата.

Из эфирного раствора, содержащего  $1/5$  г/мол. магний-иод-метила в объеме  $160 \text{ см}^3$ , взято  $65 \text{ см}^3$  и прибавлен раствор  $5,4 \text{ г}$  третичного бутилового спирта ( $14,8 \text{ г} \cdot 0,41 \cdot 0,9 = 5,46 \text{ г}$ ) в  $20 \text{ см}^3$  эфира. Выделился белый мелкокристаллический осадок. Нагрето в течение получаса, после чего при охлаждении к реакционной смеси прилит раствор  $9,3 \text{ г}$  бензойного альдегида ( $21,2 \text{ г} \cdot 0,41 \cdot 0,9 \cdot 1,2 = 9,38 \text{ г}$ ) в  $25 \text{ см}^3$  эфира, т. е. на  $20\%$  больше эквимолекулярного количества. По мере приливания альдегида осадок желтел и стал комковаться в комки. Необходимо тщательное размешивание. После прибавления всего альдегида размешивалось еще 20 минут. Осадок отфильтрован на воронке Бюхнера, промыт эфиром и помещен в вакуум-эксикатор на 2 часа. Получено  $21,5 \text{ г}$  однородного, порошкообразного вещества желтого цвета, что составляет  $88\%$  теоретического количества молекулярного соединения:



(теоретическое количество =  $66,1 \text{ г} \cdot 0,41 \cdot 0,9 = 24,4 \text{ г}$ ).

$0,1360 \text{ г}$  вещ.:  $0,1948 \text{ г}$   $\text{CO}_2$ ;  $0,0615 \text{ г}$   $\text{H}_2\text{O}$

$0,0925 \text{ г}$  „ :  $0,1330 \text{ г}$   $\text{CO}_2$ ;  $0,0415 \text{ г}$   $\text{H}_2\text{O}$

Найдено %: C 39,06 ; 39,21; H 5,03; 5,00

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ . Вычислено %: C 39,96; H 4,54

$0,2500 \text{ г}$  и  $0,1225 \text{ г}$  вещ.:  $0,0825 \text{ г}$  и  $0,0400 \text{ г}$   $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$0,1191 \text{ г}$  вещ.: потребовалось  $3,59 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора  $\text{AgNO}_3$

$0,2105 \text{ г}$  „ : „ „  $6,40 \text{ см}^3$   $0,1$

Найдено %: Mg 7,20; 7,13; J 38,28; 38,61

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ . Вычислено %: Mg 7,36; J 38,45

Числа элементарного анализа довольно близко соответствуют молекулярному соединению, содержащему одну частицу альдегида на одну частицу алко-

### 2. Действие избытка бензойного альдегида на магний-иод-трет.-бутилат.

Из эфирного раствора, содержащего  $0,15 \text{ г/мол.}$  магний-иод-метила в объеме

в объеме 114 см<sup>3</sup>, взято 97 см<sup>3</sup> и прибавлен раствор 8,5 г третичного бутилового спирта ( $11,1 \text{ г} \cdot 0,85 \cdot 0,90 = 8,49 \text{ г}$ ) в 30 см<sup>3</sup> эфира. Выделился белый, мелкокристаллический осадок алкоголята. Нагрето в течение получаса. Маточный эфирный раствор слит с кристаллов алкоголята. Последние в баллоне несколько раз промыты эфиром. После этого к кристаллическому алкогольату прибавлено небольшое количество эфира и после охлаждения охладительной смесью по каплям прилит раствор 36 г бензойного альдегида ( $15,9 \text{ г} \cdot 0,85 \cdot 0,9 \cdot 3,0 = 36,5 \text{ г}$ ) в 40 см<sup>3</sup> эфира, т. е. в три раза больше эквимолекулярного количества. Осадок пожелтел, увеличился в объеме и стал прилипать к стенкам баллона и к мешалке, так что пришлось его снять со стенок и с мешалки, после чего размешивалось еще 20 минут. Осадок отфильтрован на воронке Бюхнера, промыт эфиром и помещен в вакуум-фильтратор на 1 час. Получено 46 г вещества, что составляет 92% от теоретического количества молекулярного соединения:



теоретическое количество =  $65 \text{ г} \cdot 0,85 \cdot 0,9 = 49,7 \text{ г}$ )

0,1507 г вещ.: 0,2624 г CO<sub>2</sub>; 0,0630 г H<sub>2</sub>O

0,0657 г : 0,1155 г CO<sub>2</sub>; 0,0305 г H<sub>2</sub>O

Найдено %: C 47,49; 47,94; H 4,64; 5,16

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ . Вычислено %: C 49,51; H 4,81

0,3204 г и 0,2590 г вещ.: 0,0840 г и 0,0670 г Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

0,4020 г вещ.: потребовалось 9,20 см<sup>3</sup> 0,1 н. AgNO<sub>3</sub>

Найдено %: Mg 5,72; 5,65; J 29,08

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ . Вычислено %: Mg 5,57; J 29,11

Числа, полученные для углерода, несколько меньше чем надо для соединения  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ . Это объясняется, вероятно, тем, что вследствие большой вязкости среды небольшая часть алкоголята осталась в осадке, не вступив в реакцию с бензойным альдегидом.

Опыт повторен еще несколько раз с изменением условий в том смысле, что вместо альдегида прилит не к выделенному предварительно кристаллическому алкогольату, а непосредственно ко всей реакционной смеси, полученной действием третичного бутилового спирта на раствор магний-иод-метила. Результаты получены во всех отношениях такие же, как в случае предварительного выделения алкоголята в чистом виде.

Для определения количества спирта, содержащегося в полученном соединении, 2 г его разложены водой с прибавлением разбавленной серной кислоты до слабой реакции. Бензойный альдегид извлечен эфиром и эфирный раствор высушен безводной сернонатровой солью. Из остатка третичный бутиловый спирт отгонен с водяным паром. Дистиллят насыщен поташем, бутиловый спирт извлечен эфиром, эфирная вытяжка высушена плавленым поташем. После отгонки эфира третичный бутиловый спирт собран в пределах 70—85° в количестве около 5 г. При вторичной перегонке над окисью бария спирт перегнался в пределах 80—83° и целиком закристаллизовался. Вычисленное количество спирта, содержащееся в 31 г соединения,



Остаток в колбе отогнан при 175—180° 1 г бензойного альдегида, переведенный в бисульфитное соединение.

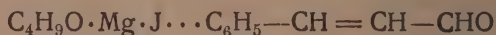
Из эфирного раствора альдегида (эфирной вытяжки из продуктов гидролиза) выделено перегонкой при 177—179° 12,5 г бензойного альдегида. Таким образом из бензойного альдегида из 31 г молекулярного соединения выделено 13,5 г. Вычисленное количество 14,8 г.

Получение молекулярных соединений магний-иод-норм.-первичн.-бутилата с коричневым альдегидом

1. Действие одной частицы коричневого альдегида на одну частицу магний-иод-норм.-первичн.-бутилата. Из эфирного рас-



твора, содержащего  $\frac{1}{10}$  г/мол. магний-иод-метила в общем объеме 80 см<sup>3</sup>, в 35 см<sup>3</sup> и прибавлен раствор 2,9 г нормального первичного спирта ( $7,4 \text{ г} \cdot 0,44 \cdot 0,9 = 2,93 \text{ г}$ ) в 20 см<sup>3</sup> эфира. Нагрето в течение получаса и затем при охлаждении прилит раствор 5,8 г коричневого альдегида ( $13,2 \text{ г} \cdot 0,44 \cdot 0,90 \cdot 1,1 = 5,73 \text{ г}$ ) в 30 см<sup>3</sup> эфира, т. е. на 10% больше эквимолекулярного количества. Выделился полутвердый осадок желтого цвета, тянущийся и прилипающий к стенкам баллона и к мешку. После прибавления всего альдегида размешивалось еще 20 минут. Матовый эфирный раствор слит с осадка, осадок в баллоне несколько раз промыт эфиром, после чего баллон с осадком помещен в вакуум-эксикатор на два часа. Полученный твердый и хрупкий осадок легко извлечен из баллона. Получено 10 г вещества, что составляет 71% от теоретического количества молекулярного соединения:



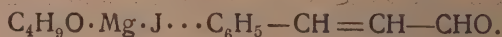
(теоретическое количество =  $35,6 \text{ г} \cdot 0,44 \cdot 0,9 = 14,1 \text{ г}$ ).

0,1035 г вещ.: 0,1654 г CO<sub>2</sub>; 0,0420 г H<sub>2</sub>O  
0,1420 г " : 0,2257 г CO<sub>2</sub>; 0,0539 г H<sub>2</sub>O

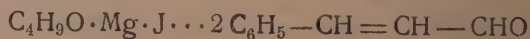
Найдено %: C 43,58; 43,35; H 4,51;  
C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O · Mg · J ··· C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — CH = CH — CHO. Вычислено %: C 43,78; H 4,77  
0,4683 г вещ.: потребовалось 13,00 см<sup>3</sup> 0,1 н. AgNO<sub>3</sub>  
0,5011 г " " " 14,00 см<sup>3</sup> 0,1

Найдено %: J 35,25; 35,48  
C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O · Mg · J ··· C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — CH = CH — CHO. Вычислено %: J 35,64

Полученные числа элементарного анализа хорошо отвечают молекулярному соединению



2. Действие избытка коричневого альдегида на магний-иод-норм.-первичн.-бутилат. Из эфирного раствора, содержащего  $\frac{1}{4}$  г магний-иод-метила в общем объеме 182 см<sup>3</sup>, взято 80 см<sup>3</sup> и прибавлен раствор 7,3 г нормального первичного бутилового спирта ( $18,5 \text{ г} \cdot 0,44 \cdot 0,9 = 7,33 \text{ г}$ ) в 35 см<sup>3</sup> эфира. Нагрето в течение получаса, после чего при охлаждении к раствору магний-иод-бутилата по каплям прилит раствор 39 г коричневого альдегида ( $33 \text{ г} \cdot 0,44 \cdot 0,9 \cdot 3 = 39,21 \text{ г}$ ) в 60 см<sup>3</sup> эфира, т. е. в три раза больше эквимолекулярного количества. С самого начала приливания раствора альдегида от каждой прибавленной капли образуется очень плотный сгусток красно-коричневого цвета. Эти сгустки падают на дно и прилипают к нему в виде кучки икры. Когда прилита  $\frac{1}{3}$  раствора альдегида, жидкость стала мутиться и на стенках баллона оседают твердые светложелтые крупинки. Красно-коричневый цвет стал исчезать и к концу приливания второй трети раствора альдегида вся жидкость стала молочно-желтой. На стенках и на дне баллона обильный светложелтый твердый осадок. От прибавления третьей трети раствора альдегида видимых изменений не произошло. Размешивание продолжено еще в течение 20 минут. Осадок отфильтрован на воронку Бюхнера, промыт эфиром и помещен в вакуум-эксикатор на 1 час. Получено 48 г вещества светложелтого цвета, что составляет 90% от теоретического количества молекулярного соединения



(теоретическое количество =  $122,1 \text{ г} \cdot 0,44 \cdot 0,90 = 48,35 \text{ г}$ ).

0,1180 г вещ.: 0,2338 г CO<sub>2</sub>; 0,0545 г H<sub>2</sub>O  
0,1621 г " : 0,3205 г CO<sub>2</sub>; 0,0715 г H<sub>2</sub>O

Найдено %: C 54,04; 53,92; H 5,13;  
C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O · Mg · J ··· 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — CH = CH — CHO. Вычислено %: C 54,06; H 5,12  
0,1617 г и 0,1840 г вещ.: 0,0370 г и 0,0435 г Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Найдено %: Mg 5,00; 5,16  
C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O · Mg · J ··· 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — CH = CH — CHO. Вычислено %: Mg 4,98

Таким образом элементарный состав хорошо отвечает молекулярному соединению

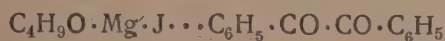


40 г полученного соединения разложено водой с прибавлением серной кислоты до слабо-кислой реакции. С водяным паром отогнан бутиловый спирт (и часть коричневого альдегида). Дистиллят насыщен поташем и сделаны эфирные вытяжки, осушенные плавленным поташем. После отгонки эфира выделены: 2,5 г бутилового спирта, собранного в пределах 112—117°, и дальнейшей перегонкой в вакууме — 3 г коричневого альдегида. В перегонной колбе осталось около 3 г твердой смолы. Содержимого колбы, от которого бутиловый спирт отогнан с водяным паром, коричневый альдегид извлечен эфиром. Выделено 10 г коричневого альдегида и оставлено 4 г твердой смолы. Таким образом гидролиз не дал вполне отчетливой картины. Спирта из осадка выделено несколько меньше половины теоретического количества, а коричневый альдегид в сильной степени подвергся осмолению. Может быть и недостаток спирта объясняется осмолением образовавшихся под влиянием иодидов иода соединений ацетального характера.

Эфирный фильтрат — маточный раствор, из которого выделились 44 г полного молекулярного соединения — исследован на содержание бутилового спирта. После отгонки эфира твердый остаток подвергнут гидролизу и дальнейшей обработке точно такой же, как 40 г осадка (перегонка с водяным паром и т. д.). Бутилового спирта при 110—120° получено всего несколько десятых грамма. Коричневый альдегид частью отогнан в вакууме, частью превратился в твердую смолу.

Получение молекулярного соединения магний-иод-норм.-первичн.-бутилата с бензилом

Из эфирного раствора, содержащего  $\frac{1}{5}$  г/мол. магний-иод-метила в общем объеме 163 см<sup>3</sup>, взято 32 см<sup>3</sup> и прибавлен раствор 2,9 г нормального первичного бутилового спирта ( $14,8 \text{ г} \cdot 0,20 \cdot 0,9 = 2,67 \text{ г}$ ) в 25 см<sup>3</sup> эфира. Нагреето в течение получаса. К полученному раствору магний-иод-бутилата прилит раствор 9,2 г бензила ( $42,0 \text{ г} \cdot 0,20 \cdot 0,9 \cdot 1,2 = 9,12 \text{ г}$ ) в 90 см<sup>3</sup> эфира, т. е. на 20% больше молекулярного количества. С самого начала приливания раствор начинает окрашиваться в желто-коричневый цвет. Осадок начинает выделяться только после приливания около половины всего раствора бензила. После прибавления всего раствора бензила размешивание продолжено еще в течение 45 минут. Осадок светлорозового цвета отфильтрован на воронке Бюхнера, промыт эфиром и помещен в вакуум-эксикатор на 1 час. Получено 15,2 г вещества, что составляет 97% от теоретического количества, считая, что полученное вещество имеет состав:



теоретический выход =  $86,8 \text{ г} \cdot 0,20 \cdot 0,90 = 15,62 \text{ г}$ .

0,1528 г вещ.: 0,2758 г CO<sub>2</sub>; 0,0691 г H<sub>2</sub>O

0,1717 г вещ.: 0,3130 г CO<sub>2</sub>; 0,0770 г H<sub>2</sub>O

Найдено %: C 49,23; 49,72; H 5,02; 4,98

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Вычислено %: C 49,74; H 4,37

0,5500 г и 0,1298 г вещ.: 0,1330 г и 0,0320 г Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

0,2400 г вещ.: потребовалось 5,43 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора AgNO<sub>3</sub>

Найдено %: Mg 5,28; 5,37; J 28,73

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Вычислено %: Mg 5,59; J 29,24

Опыт повторен с другими количествами: 84 см<sup>3</sup> раствора магний-иод-метила и 77 см<sup>3</sup>, содержащих  $\frac{1}{4}$  г/мол., 7,5 г бутилового спирта и 49 г бензила в 600 см<sup>3</sup> эфира, т. е. в 2,2 раза больше эквимолекулярного количества. Получено 38 г вещества, т. е. 83% от теоретического количества. Содержание углерода, водорода



и магния, как и в веществе, полученном исходя из эквимолекулярных количеств, соответствует формуле



34 г молекулярного соединения, полученного в последнем опыте, разложено водой с прибавлением серной кислоты до слабо кислой реакции. Бутиловый спирт отогнан с водяным паром. Дестиллят насыщен поташем, сделаны эфирные вытяжки, высушенные плавленым поташем. После отгонки эфира остаток весил 6 г. 112—117° перегналось 5 г бутилового спирта. Теоретически в 34 г соединения



должно содержаться 5,8 г бутилового спирта. Из содержимого перегонной колбы после отгонки спирта с водяным паром извлечено эфиром и выделено соответствующее приведенной формуле количество бензила.

Поступило в Редакцию  
10 апреля 1934 г.

# СМЕШАННЫХ АЛКОГОЛЯТАХ МАГНИЯ И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ О СУЩЕСТВОВАНИИ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ В ЭФИРНЫХ РАСТВОРАХ СМЕШАННЫХ АЛКОГОЛЯТОВ МАГНИЯ (МАГНИЙ-ИОД-АЛКОГОЛЯТОВ)

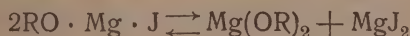
В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук

лаборатория орган. химии ЛГУ и лаборатория орган. химии Ленинградского хим.-технол. ин-та

Как указано в одном из предыдущих сообщений<sup>1</sup> магний-иод-норм.-перв.-лат, при получении его действием нормального первичного бутилового спирта магний-иод-метил, не выделяется из эфирного раствора. При прибавлении же к этому раствору бензофенона образуется осадок, который в то время, на основании полученных чисел элементарного анализа и по аналогии с многочисленными другими изученными нами случаями, был принят нами за молекулярное соединение магний-иод-бутилата с бензофеноном. Аналогичные опыты, произведенные с магний-гептиллатом и магний-иод-цетиллатом, дали точно такие же результаты. В обоих случаях образовавшиеся алкоголяты из эфирного раствора не выделились, при прибавлении же к этим растворам бензофенона выпали осадки, состав которых не соответствовал молекулярным соединениям магний-иод-алкоголятов с бензофеноном. Важнейшим свойством этих осадков оказалось то, что они чрезвычайно легко растворялись при взбалтывании со смесью воды и эфира, что, конечно, не могло иметь места для молекулярных соединений смешанных алкоголятов магния. Никогда не приходило в голову предположение, что для высших спиртов образующиеся сперва смешанные алкоголяты неустойчивы и сейчас же перегруппировываются в смесь симметричных алкоголята и иодистого магния:



При прибавлении к этой смеси бензофенона выделяется его молекулярное соединение с иодистым магнием. Так как при действии низших спиртов — метилового и этилового — на магний-иод-алкилы получаются магний-иод-алкоголяты, выделяющиеся в виде кристаллических осадков с довольно хорошими выходами, можно было думать, что для спиртов со средним молекулярным весом и нормальным строением в эфирном растворе будет существовать равновесие:



При прибавлении к такому раствору бензофенона будут выделяться осадки, представляющие смесь молекулярных соединений бензофенона с иодистым магнием и с смешанным алкоголятом.

С целью выяснения этого вопроса мы предприняли систематическое исследование реакции взаимодействия бензофенона с магний-иод-алкоголятами, соответствующими первичным, а отчасти и вторичным, спиртам с нормальным строением. При сливании эфирных растворов магний-иод-цетилата и бензофенона вы-

<sup>1</sup> Ж. О. Х. 2, 105 (1932).



деляется осадок, не содержащий цетилового спирта. Состав этого осадка близок соответствует соединению:



Количество полученного осадка составляло 64% от теоретического количества, численного согласно приведенной формуле. Что же касается цетилового спирта, он весь оказался в эфирном растворе, из которого и был количественно выделен. Таким образом, при действии бензофенона на раствор магний-иод-цетилата с вольно хорошим выходом получается молекулярное соединение иодистого магния с бензофеноном.

Та же картина повторилась при переходе к октиловым спиртам. При прибавлении бензофенона к эфирному раствору магний-иод-норм.-перв.-октилата выделяется осадок, не содержащий октилового спирта, состав которого близок соответствует соединению  $\text{MgJ}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$ . Выход — 87% от теоретического вычисленного. Весь взятый в реакцию октиловый спирт выделен из маточного эфирного раствора. Такие же результаты дал и алкогольат, соответствующий вторичному октиловому спирту — октанолу-2.

Когда после этого мы применили тот же метод исследования к магний-иод-норм.-перв.-бутилату, то оказалось, что и в этом случае осадок, выделяющийся при сливании растворов этого алкогольата и бензофенона, является не молекулярным соединением магний-иод-бутилата с бензофеноном, как это было принято раньше, а тем же молекулярным соединением иодистого магния с бензофеноном, которое образовался в только-что описанных случаях. Бутиловый спирт в осадке не содержится совсем, а весь находится в эфирном растворе. Наконец, точно таким же образом протекает и реакция взаимодействия бензофенона с магний-иод-пропилатом.

Таким образом, выяснилась следующая закономерность. Все магний-иод-алкогольаты, соответствующие первичным спиртам с нормальным строением, начиная с пропилового спирта, при получении их действием соответствующего спирта на магний-иод-алкил, из эфирного раствора не выделяются. При прибавлении к этим растворам бензофенона во всех случаях выделяются осадки одного и того же состава, не содержащие спирта и представляющие молекулярное соединение иодистого магния с бензофеноном. Состав этих осадков в отдельных случаях колеблется в сравнительно небольших пределах, но всегда довольно близко соответствует соединению:



Совсем иначе протекает реакция взаимодействия магний-иод-алкогольатов с бензилом. В предыдущем сообщении указано, что при сливании эфирных растворов магний-иод-норм.-бутилата и бензила тоже выделяется осадок, но этот осадок является уже не молекулярным соединением иодистого магния с бензилом, а молекулярным соединением магний-иод-норм.-бутилата с бензилом:

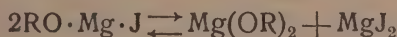


Мы воспроизвели ту же реакцию с магний-иод-пропилатом. При прибавлении бензила к раствору магний-иод-пропилата выпал осадок, из которого после гидролиза выделен пропиловый спирт в количестве, соответствующем формуле:

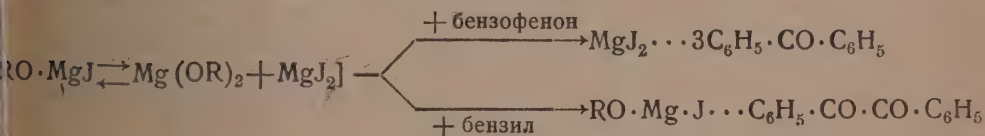


Этой же формуле соответствуют данные анализа. Выход близок к теоретическому. Попытка получения молекулярного соединения бензила с магний-иод-норм.-перв.-октилатом не увенчалась успехом, так как при прибавлении бензила к раствору этого алкогольата осадка не выпало совсем или, в другом опыте, выпало ничтожно малое количество.

Таким образом, в то время как при действии бензофенона на растворы магний-иод-алкоголятов выделяется молекулярное соединение бензофенона с иодистым магнием, те же растворы магний-иод-алкоголятов с бензилом, а также с альдегидами (см. предыдущее сообщение) дают молекулярные соединения этих реагентов с смешанными алкоголятами магния, причем и в том и в другом случае выходы могут достигать 90% от теории и даже больше. Такое различное отношение растворов магний-иод-алкоголятов к различным реагентам можно объяснить только существованием в этих растворах легко подвижных равновесных систем. Образующийся при действии спирта на магний-органические соединения в эфирном растворе магний-иод-алкоголят находится в этом растворе в состоянии равновесия с симметричным алкогольатом и иодистым магнием:



В некоторых случаях, как например для спиртов метилового, этилового, третионого, бутилового и пентаметилэтанолов, смешанный алкогольат не удерживается в растворе. Выделение его в виде осадка вызывает сдвиг равновесия влево, и смешанный алкогольат получается с хорошими выходами, иногда близкими к теоретическим (магний-иод-трет.-бутилат и магний-иод-пента-метилэтанолат). В других случаях, для спиртов пропилового, норм. бутилового и их гомологов с нормальным строением, как смешанный алкогольат, так и другие два компонента удерживаются в растворе. Прибавление к этим растворам альдегидов, кетонов, дикетонов и т. д. влечет за собой образование молекулярных соединений этих реагентов как с смешанным алкогольатом, так и с иодистым магнием. Если одно из этих молекулярных соединений трудно удерживается в эфирном растворе, то выделение его из раствора в виде осадка вызывает сдвиг равновесия в соответствующую сторону, это соединение явится конечным продуктом реакции:



Растворимость в эфире, вероятно, является решающим фактором, обуславливающим собой выделение в виде осадка того или другого молекулярного соединения. Возможно также, что и природа прибавляемого реагента оказывает влияние на сдвиг равновесия в том или другом направлении.

В некоторых случаях оба молекулярных соединения растворимы в эфире и осадка вообще не образуется. Это имеет место для описанной выше системы: магний-иод-октилат + бензил. Это же наблюдается и в случае прибавления к раствору магний-иод-цетилата камфоры: никакого осадка точно так же не выделяется. Молекулярное соединение иодистого магния и камфоры хорошо растворимо в эфире, видно из того, что при сливании эфирных растворов иодистого магния и камфоры осадок образуется лишь в очень незначительном количестве и то не сразу, а только при хранении раствора.

Факт превращения смешанного алкогольата в описанную выше равновесную систему стал бы особенно убедительным, если бы можно было доказать существование такой равновесной системы в растворе, полученном растворением в эфире предварительно выделенного в свободном состоянии смешанного алкогольата. Осуществление такого опыта затруднялось, однако, тем, что и именно те смешанные алкогольаты, с которыми произведены вышеописанные опыты получения молекулярных соединений иодистого магния с бензофеноном и магний иод-алкоголятов с бензилом, из эфирного раствора не выделяются. Те же алкогольаты, которые при добавлении их выделяются из раствора в виде кристаллических осадков, как, например



магний-иод-метилат, магний-иод-трет.-бутилат и т. п., раз выделившись из раствора в эфире уже не растворяются или растворяются крайне трудно.

Решить поставленную задачу удалось тогда, когда мы обратились к индивидуальным магний-иод-алкоголятам. Индивидуальные магний-иод-алкоголяты получены для целого ряда спиртов В. В. Челинцевым<sup>2</sup> и изучены им в отношении химических эффектов, как образования их самих, так и образования их молекулярных соединений со спиртами, кетонами, сложными эфирами и многими другими веществами. Выделение этих индивидуальных алкоголятов из реакционной смеси в свободном состоянии, однако, этим исследователем не описано. Мы получили индивидуальные магний-иод-алкоголяты согласно указаниям В. В. Челинцева действием спиртов на индивидуальный магний-иод-пропил, полученный в бензолевой среде в присутствии диметиламина или диметиланилина. Попытки выделить индивидуальные магний-иод-норм.-перв.-бутилат и магний-иод-норм.-перв.-октилат не дали вполне удовлетворительных результатов вследствие слишком большой растворимости их в бензоле. Наоборот, магний-иод-пропилат удалось выделить с выходом около 70% от теоретически вычисленного в чистом виде. Этот алкоголят после длительного хранения его в вакуум-эксикаторе для удаления следов бензола легко растворяется в эфире. При прибавлении к такому раствору бензофенона точно так же, как в вышеописанных опытах, выделяется молекулярное соединение иодистого магния с бензофеноном:  $\text{MgJ}_2 \cdot \cdot \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , при прибавлении бензила выделяется молекулярное соединение магний-иод-пропилата с бензилом:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J} \cdot \cdot \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Предположения о возможности существования равновесия в растворах смешанных алкоголятов магния высказывались отдельными исследователями и раньше, нигде не приводятся экспериментальные данные, подтверждающие правильность такого предположения. В статье, посвященной критическому рассмотрению работ Д. Иванова, В. Гриньяр<sup>3</sup> определенно высказался в смысле существования такого равновесия и обещал обосновать эту мысль опытными данными, получены совместно с М. Флюшером в следующей статье. Однако в статье В. Гриньяра и М. Флюшера,<sup>4</sup> появившейся в следующем году и посвященной вопросу о конденсирующих свойствах смешанных алкоголятов магния, ничего не говорится о таковом равновесии несмотря на то, что в специальной главе рассматривается вопрос о строении смешанных алкоголятов магния. Я. Мейзенгеймер,<sup>5</sup> исследовавший вопрос о возможности получения смешанных алкоголятов окислением магний-органических соединений, тоже высказывал мысль о возможности существования таковом равновесии, не осуществившегося, впрочем, в его опытах. Г. Меервейн и Р. Шмидт,<sup>6</sup> получавшие магний-хлор-этилат действием спиртового раствора хлористого водорода или хлористого магния на этилат магния, указывают, что очистка этого алкоголята перекристаллизацией из спирта им не удалось, так как он в этом частично разлагается на этилат магния и хлористый магний.

Из вышеописанных опытов факт существования равновесия в эфирных растворах смешанных алкоголятов магния вытекает как необходимый вывод. Полученные результаты иначе и не могут быть объяснены. Правда, как уже упоминалось выше, можно было ждать выделения осадков, представляющих смесь молекулярных соединений кетона с иодистым магнием и со смешанным алкоголятом. В проведенных же нами многочисленных опытах полученные осадки хотя и не являлись химически чистыми соединениями, как это видно из данных анализов, тем не менее всегда в главной своей массе представляют какое-нибудь одно из этих молекулярных соединений без заметной примеси другого. Это обстоятельство, точно так

<sup>2</sup> В. В. Челинцев, Ж.Р.Х.О. 45, 844 (1913); Bull. (4), 35, 741 (1924) и 37, 176 (1925).

<sup>3</sup> V. Grignard, C. R. 185, 507 (1927).

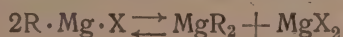
<sup>4</sup> V. Grignard и M. Fluchaire, Ann. de chim. (10), 9, 5 (1928).

<sup>5</sup> J. Meisenheimer, Ber. 61, 712 (1928).

<sup>6</sup> H. Meerwein и R. Schmidt, Lieb. Ann. 444, 221 (1925).

и хорошие выходы, с которыми получают оба типа молекулярных соединений, говорят о больших скоростях сдвига равновесия в обоих направлениях, а также значительных различиях в растворимостях обоих соединений в эфире.

Смешанные алкоголяты магния находятся в тесной генетической связи с магний-органическими соединениями, из которых они получаются и строение которых они принимают. Неудивительно поэтому, что и там мы встречаемся с такими же равновесными системами, какие здесь описаны для смешанных алкоголятов. В 1929 г. Шленк и Вильг. Шленк<sup>7</sup> опубликовали работу, в которой они установили существование в эфирных растворах магний-органических соединений равновесия между несимметрично и симметрично построенными частицами:



Они воспользовались обнаруженным ими свойством диоксана связываться как галоидными солями магния, так и с магний-галоид-алкилами (и с магний-галоид-дилами). Удаляя таким образом эти два компонента из раствора в виде нерастворимых в эфире молекулярных соединений, они получали эфирные растворы, не содержавшие галоида, а содержавшие только симметричные магний-диалкилы или магний-диарилы. Эта реакция существенно отличается от изученных нами реакций, что оба типа молекулярных соединений в эфире нерастворимы и одновременно, притом количественно, удаляются из раствора, благодаря чему удается зафиксировать положение равновесия. Определяя в осадке относительные количества магния галоида, эти авторы, в особенности же позднее Вильг. Шленк,<sup>8</sup> определили положение равновесия для целого ряда магний-органических соединений. Может быть диоксан и в применении к смешанным алкоголятам магния даст возможность определить положение равновесия в эфирных растворах. Эти опыты, равно как и исследование свойств магний-бром- и магний-хлор-алкоголятов, мы предполагаем извести в ближайшем времени.

Настоящее исследование начато и часть его произведена в лаборатории органической химии Ленинградского государственного университета на средства Комитета по химизации народного хозяйства СССР. Продолжено оно и закончено в лаборатории органической химии Ленинградского химико-технологического института на средства этого института. Приносим нашу глубокую благодарность упомянутым учреждениям, предоставившим нам средства для выполнения этой работы.

### Экспериментальная часть

Во всех нижеописанных опытах условия ведения реакций, аппаратура, способы получения и хранения исходных растворов магний-органических соединений, расчет количеств в реакцию количеств исходных материалов и т. п. были те же самые, какие менялись при изучении молекулярных соединений магний-иод-алкоголятов с бензоиодом. Поэтому в отношении этих вопросов ограничиваемся ссылкой на первое описание.<sup>9</sup>

#### Действие бензофенона на эфирный раствор магний-иод-цетилата

Для получения магний-иод-цетилата из эфирного раствора, содержащего  $1/12$  г магний-иод-метила в общем объеме 50 см<sup>3</sup>, взято 45 см<sup>3</sup> и постепенно приливают раствор 16,4 г цетилового спирта ( $20,2 \text{ г} \cdot 0,9 \cdot 0,9 = 16,4 \text{ г}$ ) в 40 см<sup>3</sup> эфира. По окончании выделения метана нагрето в течение получаса. Осадка не

<sup>7</sup> W. Schlenk и Wilh. Schlenk jun., Ber. 62, 920 (1929).

<sup>8</sup> W. Schlenk jun., Ber. 64, 734 (1931)

<sup>9</sup> Ж.О.Х. 2, 120 (1932).



образовалось, весь цетилат остался в растворе. К-полученному раствору алкого прилит раствор 20 г бензофенона ( $15,2 \text{ г} \cdot 0,9 \cdot 0,9 \cdot 1,6 = 19,7 \text{ г}$ ) в  $40 \text{ см}^3$  эфи т. е. в 1,6 раз больше эквимолекулярного количества. После того как была бавлена половина раствора бензофенона, начал выделяться осадок с светлосел ватым оттенком. По окончании приливания бензофенона нагрето в течение 45 ми Осадок отфильтрован на воронке Бюхнера, много раз промыт эфиром и поме в вакуум-эксикатор на 2 часа. Получено 20,5 г вещества светлоселенова цвета, что составляет 73% от теоретического количества, если полученное веще есть молекулярное соединение нодистого магния с тремя частицами бензофе (теоретический выход  $= 34,35 \text{ г} \cdot 0,9 \cdot 0,9 = 28 \text{ г}$ ).

Исследование осадка. Осадок быстро и нацело растворяется ввбалтывании со смесью воды и эфира, на границе слоев лишь небольшая му

0,1519 г вещ.: 0,3089 г  $\text{CO}_2$ ; 0,0563 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,1165 г : 0,2378 г  $\text{CO}_2$ ; 0,0447 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 Найдено %: С 55,46; 55,67; Н 4,12; 4,26  
 $\text{MgJ}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Вычислено %: С 56,77; Н 3,64  
 $\text{MgJ} \cdot \text{OC}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  " %: С 60,60; Н 7,48  
 0,3006 г вещ.: 0,0428 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; 0,2517 г вещ.: 0,0351 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
 0,5295 г : 0,2893 г AgJ; 0,1983 г : 0,1072 г AgJ  
 Найдено %: Mg 3,10; 3,04; J 29,53; 29,21  
 $\text{MgJ}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Вычислено %: Mg 2,95; J 30,81  
 $\text{MgJ} \cdot \text{OC}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  " %: Mg 4,23; J 22,11

10 г вещества разложено ввбалтыванием со смесью воды и эфира, прибав несколько капель разбавленной соляной кислоты до исчезновения мути. Из этого раствора выделено 6,3 г бензофенона с т. пл.  $49 - 50^\circ$ . Вычисленное количество бензофенона для 10 г  $\text{MgJ}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = 6,6 \text{ г}$ .

2 г вещества растворены в водном спирте и обработаны солянокислым гиксиламином в присутствии избытка едкого кали. Получено 1,35 г бензофенонсима с т. пл.  $141^\circ$ . Вычислено для 2 г  $\text{MgJ}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = 1,43 \text{ г}$ .

Исследование фильтрата. Маточный эфирный раствор, отфильтрованный от выделившихся при реакции 20,5 г осадка, подвергнут гидролизу ввбалтыванием с водой. Для растворения выделившегося при этом объемистого осадка водной окиси магния прибавлено соляной кислоты. Эфирный слой разделен на равные части. В одной половине бензофенон отделен от цетилового спирта натровой соли бензофеноноксима. Эфир отогнан. Остаток, весивший около 11 г, обработан избытком солянокислого гидроксилamina и едкого кали в водно-спитовом растворе для перевода всего бензофенона в оксим. В полученной смеси цетилового спирта и бензофеноноксима последний отделен ввбалтыванием с раствором едкого натра. Всплывший цетиловый спирт снят и высушен в вакуум-экскаторе. Получено около 8 г, т. е. приблизительно половина всего взятого в реакцию цетилового спирта.

Во второй половине эфирного слоя количество цетилового спирта определено методом перевода в кислый фталевый эфир. После полного удаления эфира твердого остатка получено 11,35 г. Навеска в 2,05 г этого остатка и наисфталевого ангидрида в 2,16 г растворены в бензоле и нагреты в течение 2,5 ч. После ввбалтывания с избытком  $1/2 \text{ н.}$  раствора едкого кали оттитровано избыток  $1/2 \text{ н.}$  раствором серной кислоты. Согласно предварительному определению на 2,16 г фталевого ангидрида соответствует  $57,60 \text{ см}^3$   $1/2 \text{ н.}$  раствора КОН. На начало и нейтрализацию избытка фталевого ангидрида и образовавшегося кифо эфира потребовалось  $45,88 \text{ см}^3$   $1/2 \text{ н.}$  раствора КОН. Отсюда содержание цетилового спирта в твердом остатке:

$$\frac{(57,60 - 45,88) \cdot 2,8 \cdot 242}{56 \cdot 2,05} = 69,17\%$$

что соответствует 7,85 г цетилового спирта. Таким образом, весь взятый в реакцию цетиловый спирт оказался в фильтрате.

# действие бензофенона на эфирный раствор магний-иод-норм.-перв.-октилата

Для получения магний-иод-октилата из эфирного раствора, содержащего  $\frac{1}{10}$  г магний-иод-метила в общем объеме 50 см<sup>3</sup> взято 32 см<sup>3</sup> и постепенно прибавлен раствор 8 г нормального первичного октилового спирта ( $13,0 \text{ г} \cdot 0,64 \cdot 0,90 = 7,5 \text{ г}$ ) в 20 см<sup>3</sup> эфира. Нагрето в течение получаса. Осадок не образовался; весь алкоголь остался в растворе. Прилит понемногу раствор 20 г бензофенона ( $8,2 \text{ г} \cdot 0,64 \cdot 0,90 \cdot 2 = 20,5 \text{ г}$ ) в 45 см<sup>3</sup> эфира, т. е. в два раза больше эквимолекулярного количества. Выделение осадка началось только после прибавления половины всего раствора бензофенона. Образовавшийся осадок светлозеленоватого цвета фильтрован, промыт эфиром и помещен в вакуум-эксикатор на один час. Получено 2 г вещества, что составляет 87% от теоретического количества, принимая полученное вещество за  $\text{MgJ}_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (теоретич. выход =  $41,2 \text{ г} \cdot 0,64 \cdot 0,90 = 23,7 \text{ г}$ ).

Исследование осадка. Осадок быстро нацело растворяется при взбалтывании со смесью воды и эфира.

	0,1465 г веш:	0,2939 г CO <sub>2</sub>	0,0550 г H <sub>2</sub> O
MgJ <sub>2</sub> ... 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Найдено %:	C 54,71;	H 4,17
MgJ·OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ... C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Вычислено %:	C 56,77;	H 3,64
		%: C 54,54;	H 5,84
0,2202 г и 0,3360 г веш:	0,0321 г и 0,0489 г	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
0,2356 г и 0,2450 г веш:	0,1279 г и 0,1339 г	AgJ	
MgJ <sub>2</sub> ... 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Найдено %:	Mg 3,18; 3,18;	J 29,34; 29,53
MgJ·OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ... C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO·C <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	Вычислено %:	Mg 2,95;	J 30,81
		%: Mg 5,26;	J 27,47

16,5 г вещества разложены взбалтыванием со смесью воды и эфира. Прибавлено несколько капель разбавленной соляной кислоты до слабо кислой реакции. Эфирного раствора выделено 10,0 г бензофенона с т. пл. 49—50°.

	Получено бензофенона —	10,0 г.
MgJ <sub>2</sub> ... 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Вычислено	— 10,9 г.
MgJ <sub>2</sub> ... 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	— 9,35 г.
MgJ·OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ... C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	— 6,5 г.

Исследование фильтрата. Маточный эфирный раствор, отфильтрованный от выделившихся при реакции 21 г осадка, исследован на содержание октилового спирта и бензофенона. При взбалтывании эфирного раствора с водой выделился обильный осадок окиси магния. Прибавлено разбавленной соляной кислоты до растворения осадка. От водно-эфирной смеси эфир отогнан с дефлегматором. От остатка спирт отогнан с водяным паром. Дистиллят насыщен поташем и деланы эфирные вытяжки. После сушки и отгонки эфира осталось 10 г жидкого вещества. Перегнано в вакууме. При 98° и 18 мм собрано около 7 г октилового спирта. Из остатка (2,5 г) выкристаллизовалось около 2 г бензофенона. Из соежного перегонной колбы, оставшегося после перегонки с водяным паром, эфиром извлечено 3 г бензофенона. Таким образом, всего из фильтрата выделено около 10 г бензофенона. Вычисленное (по разности) количество бензофенона в фильтрате равно 6 г.

# действие бензофенона на эфирный раствор магний-иод-норм.-вторичн.-октилата

Для получения магний-иод-октилата из эфирного раствора, содержащего  $\frac{1}{10}$  г магний-иод-метила в общем объеме 55 см<sup>3</sup>, взято 44 см<sup>3</sup> и постепенно прибавлен раствор 10 г нормального вторичного октилового спирта (октанола-2) в 20 см<sup>3</sup> эфира ( $13 \text{ г} \cdot 0,8 \cdot 0,9 = 9,4 \text{ г}$ ). Нагрето в течение получаса. Алкоголят весь остался в растворе. Прилит понемногу раствор 26,5 г бензофенона в 75 см<sup>3</sup> эфира.



( $18,2 \text{ г} \cdot 0,8 \cdot 0,9 \cdot 2 = 26,2 \text{ г}$ ), т. е. в два раза больше эквимолекулярного количества. Получено 26,6 г осадка с бледно-зеленоватым оттенком, что составляет около 90% от теоретического количества, принимая полученное соединение за



Исследование осадка. При взбалтывании со смесью воды и эфира легко нацело растворяется (небольшая муть на границе слоев).

19,4 г полученного осадка разложены взбалтыванием со смесью воды и эфира. Прибавлено разбавленной соляной кислоты до слабо кислой реакции. Эфирный слой отделен и высушен. Эфир отогнан с дефлегматором. Остаток нацело кристаллизовался. Получено 12,5 г бензофенона, имеющего т. пл. 49—50 г. Вычисленное количество для



равно 12,85 г.

Исследование фильтрата (первоначального маточного эфирного раствора, отфильтрованного от 26,6 г осадка). Фильтрат взболтан с водой и прибавлено разбавленной соляной кислоты до растворения выделившейся окиси магния. Эфир отогнан, остаток перегнан с водяным паром. Из дистиллята, насыщенного бензофеноном, сделаны эфирные вытяжки. После отгонки эфира осталось 10,5 г жидкого продукта, из которого перегонкой при 78—81° и 14 мм выделено около 8 г первичного октилового спирта. Из остатка выкристаллизовалось около 0,5 г бензофенона. Из содержимого перегонной колбы, оставшегося после перегонки с водяным паром, эфиром извлечено 7 г бензофенона. Таким образом, всего из фильтрата выделено 7,5 г бензофенона. Вычисленное (по разности) количество бензофенона в фильтрате — 9 г.

### Действие бензофенона на эфирный раствор магний-иод-норпервичн.-бутилата

Из эфирного раствора, содержащего  $\frac{1}{6}$  г/мол. магний-иод-метила в объеме 100 см<sup>3</sup>, взято 90 см<sup>3</sup> и прибавлен раствор 10 г нормального первичного бутилового спирта ( $12,33 \text{ г} \cdot 0,9 \cdot 0,9 = 10 \text{ г}$ ) в 20 см<sup>3</sup> эфира. Нагрето в течение получаса. К полученному раствору магний-иод-бутилата понемногу прилит раствор 36,5 г бензофенона ( $30 \text{ г} \cdot 0,9 \cdot 0,9 \cdot 1,5 = 36,5 \text{ г}$ ) в 60 см<sup>3</sup> эфира, т. е. в полтора раза больше эквимолекулярного количества. Выделившийся осадок светло-зеленого цвета отфильтрован, промыт эфиром и помещен в вакуум-экссикатор на 24 часа. Получено 32,5 г вещества, что составляет 60% от теоретического количества, если состав полученного вещества выражается формулой



(теоретический выход =  $68,7 \text{ г} \cdot 0,9 \cdot 0,9 = 55,6 \text{ г}$ ).

При повторении этого опыта выходы в некоторых случаях достигали 66%.

Исследование осадка. При взбалтывании со смесью воды и эфира осадок легко и быстро растворяется. На границе слоев образуется лишь совсем незначительное количество белого осадка.

0,1322 г вещ.: 0,2580 г CO<sub>2</sub>; 0,0575 г H<sub>2</sub>O

MgJ <sub>2</sub> ··· 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Найдено %: C 53,22;	H 4,84
MgJ <sub>2</sub> ··· 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Вычислено %: C 56,77;	H 3,64
MgJ · OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ··· C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" %: C 48,58;	H 3,11
	" %: C 50,21;	H 4,68

0,2770 г и 0,2253 г вещ.: 0,0414 г и 0,0343 г Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

0,4987 г и 0,5894 г вещ.: 0,2779 г и 0,3288 г AgJ

MgJ <sub>2</sub> ··· 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Найдено %: Mg 3,26; 3,32; J 30,11; 30,15
MgJ <sub>2</sub> ··· 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Вычислено %: Mg 2,95; J 30,81
MgJ · OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ··· C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CO · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" %: Mg 3,73; J 39,55
	" %: Mg 5,98; J 31,26

17,4 г разложены взбалтыванием со смесью воды и эфира с прибавлением нескольких капель разбавленной соляной кислоты для растворения очень небольшого количества выделившейся окиси магния. Эфирный слой отделен. После отгонки эфира остаток нацело закристаллизовался.

Получено бензофенона — 10,6 г  
 $\text{MgJ}_2 \dots 3 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  Вычислено " — 11,54 г  
 $\text{MgJ} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9 \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  " — 7,81 г

Исследование фильтрата (эфирного маточного раствора, отфильтрованного от полученных 32,5 г алкоголята). Фильтрат взболтан с водой и прибавлено разбавленной соляной кислоты до растворения выделившегося обильного осадка окиси магния. От водно-эфирной смеси эфир отогнан с дефлегматором. Осадок подвергнут перегонке с водяным паром (из слабо щелочной среды). Дистиллят насыщен поташем и сделано несколько эфирных вытяжек, высушенных плавлением поташем. Эфир отогнан с дефлегматором, под конец — без дефлегматора, пока температура в парах не поднялась до  $100^\circ$ . После этого в пределах  $110-120^\circ$ , подавляющей же массе в пределах  $116-118^\circ$ , перегнано 8 г бутилового спирта. Осадок в колбе — 0,5 г. Из содержимого колбы после перегонки с водяным паром получено 14 г бензофенона. (Вычисленное количество бензофенона в фильтрате — 2,3 г.)

Влияние бензофенона на эфирный раствор магний-иод-пропилата

Для получения магний-иод-пропилата к эфирному раствору, содержащему  $\frac{1}{5}$  г магний-иод-метила в общем объеме  $120 \text{ см}^3$ , постепенно прибавлен раствор 10 г первичного пропилового спирта ( $12,0 \text{ г} \cdot 0,9 = 10,8 \text{ г}$ ) в  $25 \text{ см}^3$  эфира. На протяжении получаса. Образовавшийся алкогольат весь остался в растворе. К нему понемногу прилит раствор 49 г бензофенона ( $36,4 \text{ г} \cdot 0,9 \cdot 1,5 = 49,14 \text{ г}$ ) в  $10 \text{ см}^3$  эфира. Выделившийся осадок с бледно-зеленоватым оттенком отфильтрован, промыт эфиром и помещен в вакуум-эксикатор. Получено 49 г, что составляет 100% от теоретического выхода, если считать полученное вещество за



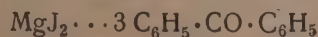
теоретический выход =  $82,4 \text{ г} \cdot 0,9 = 74,2 \text{ г}$ ).

Исследование осадка. Осадок легко нацело растворяется при взбалтывании со смесью воды и эфира, на границе слоев лишь легкая муть.

0,4264 г и 0,3262 г веш.: 0,0667 г и 0,0528 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
 Найдено %: Mg 3,41; 3,53.  
 $\text{MgJ}_2 \dots 3 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  Вычислено %: Mg 2,95  
 $\text{MgJ} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7 \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  " Mg 6,19

41 г осадка разложены взбалтыванием со смесью воды и эфира. Прибавлено несколько капель разбавленной соляной кислоты до исчезновения выделившейся окиси магния.

В эфирном слое, после осторожной отгонки эфира с дефлегматором, оказалось только бензофенон. Водный раствор исследован на содержание пропилового спирта. Перегнано с водяным паром, дистиллят насыщен поташем. Сделаны эфирные вытяжки. После сушки плавлением поташем и отгонки эфира с дефлегматором осталось лишь очень небольшое количество бензофенона, нацело закристаллизованного. Пропилового спирта не отогналось нисколько. Из содержимого колбы после перегонки с водяным паром бензофенон извлечен эфиром. Всего из исследованной части осадка выделено 27 г бензофенона, т. е. почти все количество, выделенное для





Исследование фильтрата. Фильтрат подвергнут гидролизу, как опи- в предыдущих опытах. От водно-эфирной смеси эфир отогнан с дефлегматором, остаток перегнан с водяным паром. Дистиллят насыщен поташем. Сделаны эфир- вытяги. После сушки прокаленным поташем эфир отогнан с дефлегматором, остатка отогнано при 94—98° около 9 г первичного пропилового спирта.

Таким образом, и в этом случае взятый в реакцию спирт оказался в фильт- а не в осадке.

#### Действие бензила на эфирный раствор магний-иод-про- пилата

К эфирному раствору, содержащему  $\frac{1}{6}$  г/мол. магний-иод-метила в об- объеме 80 см<sup>3</sup>, постепенно прибавлен раствор 9 г первичного пропилового сп- (10,0 г · 0,9 = 9 г) в 20 см<sup>3</sup> эфира; нагрето в течение 45 минут. К получен- раствору магний-иод-пропилата понемногу прилит раствор 47 г бензила (35 · 0,9 · 1,5 = 47,25 г) в 400 см<sup>3</sup> эфира, т. е. в полтора раза больше эквимолекуляр- количества. Выделилось большое количество осадка оранжевого цвета, рас- окрасился в краснобурый цвет. Осадок отфильтрован, многократно промыт эфи- и помещен в вакуум-эксикатор на 12 ч. Получено около 62 г вещества, что- ставляет почти теоретическое количество, если полученное вещество есть мо- лярное соединение магний-иод-пропилата с бензилом:



(теоретическое количество = 70,05 г · 0,9 = 63 г). Очень быстро темнеет на возд-

Исследование осадка. При взбалтывании осадка со смесью воды и э- не происходит растворения его, а выделяется на границе слоев новый объем- осадок водной окиси магния, легко растворяющийся в разбавленных кислотах.

0,1500 г вещ.: 0,2675 г CO<sub>2</sub>; 0,0501 г H<sub>2</sub>O

Найдено %: С 48,63; Н 3,71

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> · MgJ · ... C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Вычислено %: С 48,54; Н 4,05

0,3125 г вещ.: 0,0757 г Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

0,3738 г вещ.: 0,0903 г Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

0,1157 г вещ.: 0,0282 г Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Найдено %: Mg 5,29; 5,27; 5,32

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O · MgJ · ... C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Вычислено %: Mg 5,78

54 г вещества разложены разбавленной соляной кислотой с прибавле- эфира. Раствор нейтрализован содой. От водной эфирной смеси эфир отогн- дефлегматором. Остаток подвергнут перегонке с водяным паром. Дистиллят на- щен поташем. Сделано несколько эфирных вытяжек. Высушены плавленным пота- Эфир отогнан с дефлегматором, остатки эфира — без дефлегматора, пока тем- тура в парах не поднялась до 85°. После этого в пределах 90—97° (главная м- при 97°) перегналось около 7 г пропилового спирта.

Содержание пропилового спирта в осадке, а также числа анализа показыв- что полученное вещество представляет собою молекулярное соединение магний- пропилата с бензилом.

#### Действие бензофенона на эфирный раствор индивидуаль- магний-иод-пропилата

Для получения индивидуального магний-иод-пропила взяты в реакцию 12- магния, 17 г иодистого пропила, 40 см<sup>3</sup> бензола и 0,5 см<sup>3</sup> бензольного раст- диметиламина 3:2. Реакция началась при обыкновенной температуре. Затем наг- на водяной бане в течение нескольких часов. Выделился осадок индивидуаль- магний-иод-пропила. Прибавлен раствор 6 г первичного пропилового спирта в 12- бензола. Реакция пошла энергично с саморазогреванием. По окончании выдел-

пана нагрето на водяной бане в течение 1 часа. Выделившийся индивидуальный магний-иод-пропилат отфильтрован на воронке Бюхнера и затем растворен в 50 см<sup>3</sup> эфира. Раствор алкоголята слит с небольшого количества непрореагировавшего магния и к нему прилит раствор 25 г бензофенона (0,1 г/мол. · 1,5) в 50 см<sup>3</sup> эфира. Получился осадок с бледно-зеленоватым оттенком. Осадок отфильтрован, тщательно промыт эфиром и помещен в вакуум-эксикатор на 1 час. Получено 10 г вещества. При взбалтывании этого вещества со смесью воды и эфира оно легко и быстро растворяется. На границе слоев лишь совсем незначительное количество окиси магния.

0,1312 г вещ.: 0,0212 г  $Mg_2P_2O_7$

0,2239 г " : 0,0369 г  $Mg_2P_2O_7$

Найдено %: Mg 3,53; 3,59

$MgJ_2 \cdot \dots 3 C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$  Вычислено %: Mg 2,95

$MgJ \cdot OC_3H_7 \cdot \dots C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$  " %: Mg 6,19

6,5 г вещества разложены как в предыдущих опытах. Выделено 4 г бензофенона. Вычисленное для



количество бензофенона равно 4,3 г.

Таким образом, и при действии бензофенона на раствор, полученный раствором предварительно выделенного индивидуального магний-иод-пропилата в эфире, получается молекулярное соединение иодистого магния с бензофеноном.

Действие бензила на эфирный раствор индивидуального магний-иод-пропилата

Для получения индивидуального магний-иод-пропила взяты в реакцию: 12 г магния, 17 г иодистого пропила ( $1/10$  г/мол.), 35 см<sup>3</sup> бензола и 10 капель этиланилина, высушенного металлическим натрием. Реакция началась при обыкновенной температуре. Затем нагрето на водяной бане в течение нескольких часов. Получился осадок индивидуального магний-иод-пропила. Прилит раствор 6 г перового пропилового спирта в 10 см<sup>3</sup> бензола. По окончании выделения пропана нагрето в течение 1 часа.

Взбалтыванием реакционной смеси выделившийся индивидуальный алкогольат растворен в бензоле и вместе с ним слит с непрореагировавшего магния. Алкоголят отфильтрован на воронке Бюхнера и помещен в вакуум-эксикатор на 12 часов. Получено 14 г индивидуального магний-иод-пропилата.

0,6485 г вещ.: 0,3492 г  $Mg_2P_2O_7$

0,2469 г " : 0,13.6 г  $Mg_2P_2O_7$

Найдено %: Mg 11,75; 12,17

$MgJ \cdot OC_3H_7$  Вычислено %: Mg 11,55

12 г алкоголята растворены в 20 см<sup>3</sup> эфира. Общий объем — 25 см<sup>3</sup>. Для выделения действия бензила на этот раствор взято 10 см<sup>3</sup>, что соответствует количеству алкоголята ( $1/42$  г/мол.). Прибавлен раствор 7,5 г бензила в 70 см<sup>3</sup> эфира (г/мол. · 1,5). Выпал осадок оранжевого цвета, раствор окрасился в красно-бурый. Осадок отфильтрован, промыт эфиром и помещен в вакуум-эксикатор на 12 часов. Получено 3,1 г вещества.

При взбалтывании этого вещества со смесью воды и эфира оно не растворяется; на границе двух слоев образуется обильный осадок окиси магния, легко разбухающий при прибавлении разбавленной соляной кислоты.

0,2476 г вещ.: 0,0686 г  $Mg_2P_2O_7$

0,3041 г " : 0,0834 г  $Mg_2P_2O_7$

Найдено %: Mg 6,05; 5,99

$OC_3H_7 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$  Вычислено %: Mg 5,78



## О НЕКОТОРЫХ БРОМОПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

Ю. Залькинд и З. Стецуро

В предыдущих работах одного из нас было показано, что дибромнафталин, полученные из нафталина при действии брома Глазером<sup>1</sup> и Гуарески,<sup>2</sup> представляют собою смесь 1.4- и 1.5-дибромнафталина,<sup>3</sup> и что трибромнафталин, образующийся при дальнейшем действии брома на 1.4-дибромнафталин, впервые изолированный Глазером в той же работе, имеет строение 1.4.6-трибромнафталина.<sup>4</sup> Казалось интересным проследить дальнейшее действие брома на нафталин.

Здесь прежде всего обращают на себя внимание продукты присоединения брома к 1.4-дибромнафталину, полученные Гуарески, состава  $C_{10}H_6Br_2$ . Действуя бромом на холоду на дибромнафталин, Гуарески получил 2 продукта этого состава, которые при обработке этилатом натрия давали тетрабромнафталин. Один гексабромид (т. пл. 173—174°) можно было изолировать легче, второй (т. пл. около 100°) — труднее; первый переходил в 1.4.6.7-тетрабромнафталин с т. пл. 175°; строение последнего было установлено получением 2.3.5.8-тетрабром- $\alpha$ -нафтохинона при окислении хромовой смесью. Второй давал тетрабромнафталин с т. пл. 119—120°, и его строение не исследовалось вовсе. Эти продукты, особенно последний, строение которого совершенно не известно, и служили предметом настоящей работы.

## Действие брома на 1.4-дибромнафталин

Прежде всего мы поставили несколько опытов получения гексабромидов методом Гуарески. Мы брали 15 г 1.4-дибромнафталина и в течение  $1/2$  часа постепенно прибавляли 13 см<sup>3</sup> брома. Выделения бромистого водорода не было. Смесь оставлялась при 0° еще на полчаса, затем жидкость сливалась с твердым остатком и промывалась водой для удаления брома. При этом продукт затвердел. Он был промыт спиртом и эфиром, в которых он почти не растворяется, но сильно разлагается с выделением брома. Таким образом происходит частичное разложение и при кристаллизации из бензола, сероуглерода или хлороформа. При анализе получаются числа, свидетельствующие об отщеплении брома (72,1% брома вместо 79,2%). Лучшие результаты получаются при ведении бромирования в насыщенном сероуглеродном растворе; в разбавленном растворе реакция идет очень трудно. При приливании брома (15 см<sup>3</sup>) к насыщенному сероуглеродному раствору 1.4-дибромнафталина (17 г) при 0° реакция шла спокойно; через 2 часа после прибавления брома начинал выпадать кристаллический осадок; жидкость была слита, и через 15 час. выделилась еще часть продукта. Остаток был получен отгонкой растворителем.

<sup>1</sup> Glaser, Lieb. Ann. 135, 41 (1865).<sup>2</sup> Guareschi, Lieb. Ann. 222, 262 (1883).<sup>3</sup> Залькинд и Фаерман, Ж. Р. Х. О. 62, 1021 (1930).<sup>4</sup> Залькинд и Беликова, Ж. О. Х. 1, 430 (1931).<sup>5</sup> Lieb. Ann. 222, 273.<sup>6</sup> Guareschi, Gazz. chim. Ital. 16, 142 (1886).

сталлизация из хлороформа и бензола дала кристаллы с т. пл.  $168^{\circ}$ — $175^{\circ}$  (разложением).

Определение брома по Прингсгейму:

0,1953 г вещ. потребовали  $36,5 \text{ см}^3$  раствора  $\text{AgNO}_3$  (титр по бром у 0,004221)

Найдено  $\%$ : Br 78,89

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2 \cdot \text{Br}_4$ . Вычислено  $\%$ : Br 79,19

Выделить низкоплавящийся тетрабромид дибромнафталина в чистом виде очень трудно, хотя выход его, повидимому, больше. Мы получили  $20\%$  выхода фракции пл.  $116$ — $120^{\circ}$ ,  $2,8\%$  с т. пл.  $172$ — $173^{\circ}$  и  $60\%$  смеси с т. пл. от  $133$  до  $140^{\circ}$ , которую было очень трудно разделять вследствие непрочности этих продуктов. Было легче разделить смесь тетрабромнафталинов, которые получаются из гексамидов при действии этилата натрия, и о которых речь будет ниже.

Исследуя маточный раствор после выделения этих тетрабромидов дибромнафталина, мы нашли в нем немного 1.4.6-трибромнафталина. После кристаллизации и очистки путем обработки раствором перманганата в ацетоне, этот трибромид плавится при  $86^{\circ}$  и не дает депрессии при пробе смешения с чистым 6-трибромнафталином. Если вести бромирование 1.4-дибромнафталина не при  $80^{\circ}$ , то выход этого трибромнафталина увеличивается и достигает  $39,4\%$  теоретического.

Если же действовать бромом на 1.4-дибромнафталин при  $80^{\circ}$  в присутствии этилата, то реакция идет еще дальше при обильном выделении бромистого водорода. Продукты получаются твердые, хорошо растворимые в спирте, эфире или бензоле. Фракционированная кристаллизация дает очень немного низкоплавящейся смеси пл.  $83^{\circ}$ — $107^{\circ}$  и другие кристаллы с т. пл.  $179^{\circ}$ — $183^{\circ}$ ; этот последний продукт, в отличие от тетрабромидов дибромнафталина, плавится без всякого разложения. Анализ показал, что это пентабромнафталин.

Определение брома по Прингсгейму:

0,2526 г вещ. потребовали  $46 \text{ см}^3$  раствора  $\text{AgNO}_3$

(титр по бром у 0,00422)

Найдено  $\%$ : Br 76,87

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Br}_5$ . Вычислено  $\%$ : Br 76,47

Тот же пентабромнафталин удалось выделить, хотя и в небольшом количестве, из продуктов бромирования 1.4.6-трибромнафталина. Это определяет положение бромов в пентабромнафталине, так что о строении его пока можно сказать, что оно выражается формулой 1.4.6.X.X-пентабромнафталина.

### Тетрабромнафталины

Получить тетрабромнафталины путем прямого бромирования не удается, но легко получают из тетрабромидов дибромнафталина. Мы пользовались для этого смесью тетрабромидов, растворяли ее в бензоле (10 г в 200 г бензола) и смешивали с раствором этилата натрия (из 1,5 г натрия и 75 г спирта). Растворы смешивались теплыми; реакция шла энергично, и для завершения ее нагревали еще 15 минут на водяной бане. Раствор сливался с выделившегося бромистого натрия и промывался водой; фракционированная кристаллизация из бензола дала два равных количества кристаллов с т. пл.  $116$ — $120^{\circ}$  (выход  $40\%$  теоретического) и с т. пл.  $172$ — $173^{\circ}$  (выход  $43\%$ ). Оба продукта оказались тетрабромнафталинами, судя по анализу на бром (по Прингсгейму).

I Крист. с т. пл.  $172$ — $173^{\circ}$

0,3423 г вещ. потребовали  $58,75 \text{ см}^3$  раствора  $\text{AgNO}_3$  (титр по бром у 0,004221)

II Крист. с т. пл.  $116$ — $120^{\circ}$  0,2875 г

0,2875 г вещ. потребовали  $49,0 \text{ см}^3$  раствора  $\text{AgNO}_3$  (титр по Br 0,004221)

Найдено  $\%$ : Br I 72,44; II 71,94

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_4$ . Вычислено  $\%$ : Br 72,05



Строение вышеплавляющегося тетрабромнафталина, как указано, установлено Гуарески, как 1.4.6.7-производного. Поэтому мы занялись, главным образом, кристаллами с т. пл. 116—120°.

Для определения их строения мы попытались окислить этот тетрабромнафталин. Сначала мы пробовали это сделать путем нагревания с азотной кислотой; была кислота уд. в. 1,4 и в три раза разбавлена водой. Реакция велась при нагревании на водяной бане с обратным холодильником. Через каждые 12 часов кислота сливалась и заменялась свежей (под конец разбавленной не втрое, а вдесятеро). Окисление продолжалось 54 часа. На дне сосуда осталась желтовато-зеленоватая масса, давшая при кристаллизации ряд фракций с т. пл. от 90 до 135°. Все содержало азот и, по видимому, представляли собою продукты нитрования. Кристаллы из водного раствора были выпарены на водяной бане, остаток растворен в щелочи, фильтрованный раствор подкислен, и кислота извлечена эфиром. Высушив эфирную вытяжку, мы пропустили струю сухого аммиака; выпавшие желтоватые игольчатые кристаллы аммониевой соли были растворены в нескольких каплях воды и осаждены раствором азотнокислого серебра. Серебряной соли получилось мало, и она тоже была желтоватой. Для анализа она была осторожно прокалена в тигле, остаток обработан несколькими каплями азотной, а затем бромистоводородной кислоты и, по выпаривании жидкости, осторожно прокален.

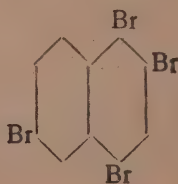
	0,0436 г вещ.	0,0280 г AgBr
	Найдено	%: Ag 35,89
Вычислено для	$C_8HBr_4O_4Ag_2$	%: 35,00
"	$C_8H_3Br_5O_4Ag_2$	%: 40,14
"	$C_8H_3Br_4O_4Ag_2$	%: 47,05

Результаты эти говорят, с большой вероятностью, за смесь трибромфталевой кислоты с небольшим количеством монобромфталевой.

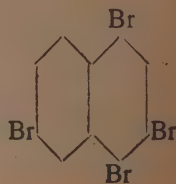
Но так как кислот получилось мало, и результаты были не достаточно деленные, то мы поставили опыт с другим окислителем, а именно с марганцовокалием в ацетоновом растворе. На 5 г тетрабромнафталина взято было 7 г перманганата. Реакция велась 16 часов при легком нагревании и перемешивании. Перманганат был отсосан и обработан горячей водой. При подкислении раствора появилась муть. Кислоты были извлечены эфиром, по отгонке которого осталась несколько осмоленная масса, оставившая после промывания сухим эфиром 6 кристаллы кислот с т. пл. 180—200°. Они были превращены в аммониевые и фракционированно осаждены азотнокислым серебром.

I фракция серебряной соли:	0,0861 г вещ.	AgBr 0,0550 г
II "	"	0,1121 г " 0,0712 г
III "	"	0,0443 г " 0,0276 г
	Найдено %: Ag I 36,69; II 36,48; III 35,78	
	$C_8HBr_3O_4Ag_2$ Вычислено %: Ag 35,00	

Таким образом, и этот опыт подтвердил образование трибромфталевой кислоты при окислении исследуемого тетрабромнафталина. В виду того, что этот тетрабромид получается из 1.4.6-трибромнафталина, и что таким образом третий брома может стать лишь в то ядро, где уже в положении 1.4 были 2 атома брома, исследуемый тетрабромнафталин может иметь только одну из следующих двух формул:



I. 1.2.4.6-тетрабромнафталин



II. 1.2.3.4.6-тетрабромнафталин

Определить, где стоит четвертый атом брома — в положении 2 или в положении 3 — было целью наших дальнейших опытов, которые, однако, до сих пор увенчались успехом.

Так, мы надеялись решить вопрос путем частичного восстановления тетрабромнафталина. При этом могли бы получиться трибром- или дибромнафталины, строение которых помогло бы нам разъяснить и строение исходного продукта.

Сперва мы провели опыт с 1.4.6.7-тетрабромнафталином. Мы нагревали кипения 10 г его с уксусной кислотой и постепенно прибавили 5 г цинковой пыли. Горячий раствор был слит с неизменившегося тетрабромида (7 г); по охлаждении выпала смесь бромистого цинка и бромида. Цинковая соль была отмыта водой, а остаток перекристаллизован из спирта. Т. пл. 81—83°.

Определение брома по Прингсгейму:

0,2183 г вещ. потребовали раствора  $\text{AgNO}_3$  17,0  $\text{см}^3$  (титр по брому 0,00841)

Найдено %: Br 65,49

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_3$ . Вычислено %: Br 65,73

Таким образом, получился трибромнафталин; т. пл. и проба смешения показали, что это 1.4.6-трибромнафталин: восстановление прежде всего пошло за брома, стоявшего в  $\beta$ -положении. После этого мы повторили этот опыт в тех условиях и с теми же количествами, взяв тетрабромнафталин с т. пл. 115°. Тем путем, как раньше, был выделен продукт с т. пл. 84—85,5°. Анализ и проба смешения показали, что и это 1.4.6-трибромнафталин.

0,0796 г вещ. потребовали 6,25  $\text{см}^3$  раствора  $\text{AgNO}_3$  (титр по брому 0,00841)

Найдено %: Br 66,03

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_3$ . Вычислено %: Br 65,73

Кроме того, выделено было масло — судя по свойствам,  $\alpha$ -бромнафталин. Реакция вообще шла здесь энергичнее, чем с 1.4.6.7-тетрабромнафталином. Но, к сожалению, в первую очередь заменялся водородом именно тот атом брома, положение которого мы хотели установить.

Опыты восстановления тетрабромнафталина амальгамой натрия (в растворе в этиловом спирте) дали маслянистый продукт с т. кип. 270—295°, повидимому, дибромнафталин. Восстановление же цинком в спиртовом растворе не идет вовсе. Опыт восстановления тетрабромидов дибромнафталина (в виде смеси) цинковой пылью и уксусной кислотой привел только к получению 1.4-дибромнафталина (т. пл. 81—82°, проба смешения), с выходом в 76% теоретического.

В виду того, что восстановление нам ничего не дало, мы решили попытаться получить наш тетрабромнафталин из таких ди- или трибромнафталинов, строение которых давало бы указание на положение бромов в тетрабромнафталине.

С этой целью мы действовали бромом на 2.6-дибромнафталин и на 1.2.6-дибромнафталин. Мы не собирались пока подробно изучать получаемые при этом продукты, а хотели только посмотреть, не получится ли наш тетрабромид, что было бы его формулу, как 1.2.4.6-производного.

2.6-дибромнафталин получен был нами путем изомеризации смеси 1.4- и 1.6-дибромнафталинов в присутствии хлористого алюминия<sup>7</sup> и плавился при 159°. Когда мы пробовали действовать на него бромом в хлороформном растворе при тех же условиях, как в этих условиях реакция не шла почти вовсе, то пришлось прибавить еще 1,2 г опилок на 4 г дибромида, 10 г брома и 50 г хлороформа) в качестве катализатора. Бромистый водород выделялся обильно. Хлороформ был отогнан, а продукт перекристаллизован из спирта и из лигроина. Повторной кристаллизацией

<sup>7</sup> Salkind и Stetzuro, Ber. 64, 953 (1931).



выделены были 2 фракции — с т. пл. 100—101° и 171—173°. В обеих бром делен по Прингсгейму.

Кристаллы с т. пл. 171—173°  
0,0600 г вещ. потребовали 4,75 см<sup>3</sup> раствора AgNO<sub>3</sub> (титр по бром 0,008172)  
Найдено %: Br 64,69

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>. Вычислено %: Br 65,73  
Кристаллы с т. пл. 100—101°  
0,2179 г вещ. потребовали 19 см<sup>3</sup> раствора AgNO<sub>3</sub> (титр по бром 0,008172)  
Найдено %: Br 71,26

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Вычислено %: Br 72,05

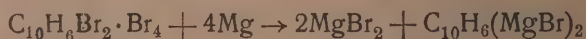
Таким образом, получен был трибромид (2·6·X-трибромнафталин) и т бромид. Так как, имея очень мало вещества, мы его не могли окончательно стить, то можно было бы предположить, что этот тетрабромнафталин, с т 100—101° представляет исследуемый нами (с т. пл. 115°), но содержит при понижающую его т. пл. Но проба смешения с 1·4·6·X-тетрабромнафтал дала сильную депрессию. Следовательно, эти тетрабромнафталины не одина

1·2·6-трибромнафталин был получен по Клаусу<sup>8</sup> из 1·6-дибром-2-а нафталина с той только разницей, что после диазотирования мы поступали по собу Швехтена,<sup>9</sup> т. е. прибавили раствор K<sub>2</sub>HgBr<sub>4</sub>, приготовленный из 20 г мистого калия, 30 г HgBr<sub>2</sub> и 400 см<sup>3</sup> воды, быстро отфильтровали выделив осадок комплексной соли диазосоединения, промыли его спиртом, эфиром, высу в струе сухого воздуха и подвергли сухой перегонке, причем трибромнаф собрался в приемнике. Бромирование его было проведено в хлороформном рас в присутствии железа. Получилось вещество, которое после кристаллизации спирта и ксилола плавилось при 274—279° и, следовательно, не имело с н тетрабромнафталином никакого сходства. Анализ по Прингсгейму показал, чт пентабромнафталин:

0,0564 г вещ. потребовали 5,25 см<sup>3</sup> раствора AgNO<sub>3</sub> (титр по Br 0,008172)  
Найдено %: Br 76,07  
C<sub>10</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>5</sub>. Вычислено %: „ 76,47

#### О действии магния на тетрабромиды 1·4-дибром- нафталина и на тетрабромнафталины

Для исследования действия магния на тетрабромиды 1·4-дибромнафтали взяли кристаллическую смесь их с т. пл. 110—124° (5 г), 1,2 г магния и 4 сухого эфира. При легком подогревании реакция началась и пошла довольно гично, так что пришлось даже прибегнуть к охлаждению. Под конец мы еще подогревали смесь до легкого кипения. Образовалось два слоя: верхний эфир окрашенный в зеленый цвет, и нижний, вязкий и темный. Смесь была разл холодной водой, раствор подкислен для растворения магниевых солей, и эфир слой отделен. После отгонки эфира осталась смолистая на вид масса, ко была подвергнута перегонке с водяным паром. Получился нафталин (отсу реакции на бром, т. пл. 78—80°, проба смешения). Реакция, повидимому, по следующей схеме:



Ни один из исследованных нами тетрабромнафталинов при нагревании в торе этилового или изоамилового эфира с магнием в реакцию не вступает. бавление иода или бромистого этила делу не помогает. Если, однако, при не только немного бромистого этила, но еще и 1 г гексабромида (т. е. эт бромида 1·4-дибромнафталина), то реакция идет, и притом первое время до энергично. Потом приходится нагревать смесь еще 2—3 часа.

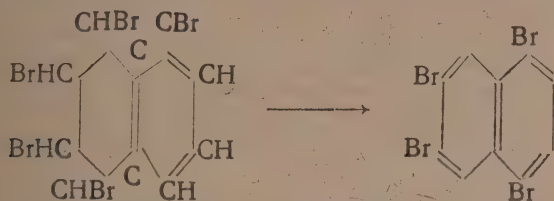
<sup>8</sup> Claus, Journ. f. pr. Ch. 43, (1891)

<sup>9</sup> H. Schwechten, Ber. 65, 1605 (1932).

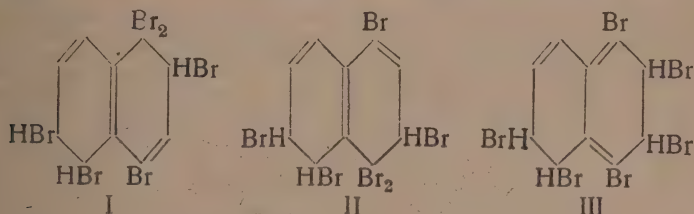
При обработке продуктов реакции водою 1.4.6.7-тетрабромнафталин дал нам, кроме продуктов смолообразных,  $\alpha$ -бромнафталин, который мы отогнали с водяным паром, и кристаллы, по т. пл. и пробе смешения оказавшиеся 1.4.6-трибромнафталином. Совершенно те же результаты получились и с 1.4.6. X-тетрабромнафталином; здесь, впрочем, еще получено было очень немного нафталина.

Интересно отметить, что здесь подтвердилось наблюдение, указанное в недавней работе одного из нас: <sup>10</sup> атомы брома, находящиеся в  $\beta$ -положении, реагируют активнее, по видимому, раньше тех, которые стоят в  $\alpha$ -положении. Поэтому, получив монобромнафталин, мы находим  $\alpha$ -бромнафталин, а не  $\beta$ -изомер.

Таким образом, положение одного из атомов брома в тетрабромнафталине с т. пл.  $115^\circ$  остается неопределенным: мы имеем здесь либо 1.2.4.6-, либо 1.4.6.7-тетрабромнафталин. Что касается строения гексабромидов, то оно определяется получаемыми из них тетрабромнафталинами. Так, гексабромид с т. пл.  $175^\circ$ , образующий 1.4.6.7-тетрабромнафталин, может иметь только такое строение:



Для нижеплавящегося гексабромида возможны 3 формулы:



Формула I при отщеплении  $2\text{HBr}$  дает 1.2.4.6-, формула II — 1.3.4.6-тетрабромнафталин, а формула III — может дать любой из них или даже смесь их. Исключена возможность, что наличие гексабромида формулы III обуславливает высокую температуру плавления получаемого из него тетрабромнафталина, так как к одному тетрабромиду может быть примешано немного другого, трудно отделимого изомера. Окончательное выяснение этого вопроса требует еще ближайших исследований.

Поступило в Редакцию  
13 апреля 1934 г.

<sup>10</sup> Залькинд, Ж. О. X. 4, 807 (1934).



## К МИКРОГРАФИИ ГЛЕТА И СУРИКА

К. Э. Краузе и Е. Н. Рослякова

Лакокрасочная лаборатория Ивановского химико-технологического института

Общеизвестно, что один только химический анализ в целом ряде случаев не дает достаточной характеристики исследуемого объекта. Это в значительной мере относится к продукции лакокрасочной промышленности, где очень важную роль играют именно вопросы физической структуры. В изучении этой последней одна из существенных ролей принадлежит микроскопическому исследованию. Но, хотя микрофотографии тех или иных объектов являются довольно обычным дополнением соответствующих публикаций, тем не менее, исключая недавние работы Вагнера,<sup>1</sup> нам неизвестно сколько-нибудь систематического изложения этих вопросов.

Между тем и микроскопическое исследование вообще, а особенно микрофотографирование связано с целым рядом условностей, то или иное решение которых приводит к значительно отличающимся картинам изучаемых объектов.

По этой причине мы считаем нелишним опубликование нашего опыта в этой области, тем более, что вопросы получения и вместе с тем изучения высокодисперсного глета и сурика являются у нас в данное время весьма актуальными. По предложению проф. А. В. Памфилова нами было проведено микрографическое исследование ряда образцов глета и сурика продукции одного из наших заводов и некоторых заграничных образцов, полученных с этого же завода.

Микроскопическое изучение при обычных условиях связано с тем или иным изменением подвергаемого исследованию объекта, так как распределение частиц в обычно применяемой жидкой фазе неизбежно оказывает более или менее значительное коагулирующее или, гораздо реже, диспергирующее влияние. Поэтому, в частности говоря, нельзя рассматривать вопрос о данной измельченной фазе вне зависимости от среды, в которой она находится.

С этой точки зрения наиболее правильно и целесообразно было бы при микрофотографировании объект как таковой, без какой-либо среды. Такие пробы делались нами. Попытки нанести испытываемые объекты просто на чистое стекло или на стекло, наэлектризованное трением, оказались неудачными, так как мы не могли достичь необходимого равномерного распределения частиц. Затем мы пробовали покрывать стекла тонким слоем каучука и распределять на нем материал сухой мягкой кистью, но каучуковая пленка при этом повреждалась. Если, наоборот, манипулировать так, как это делается обычно, т. е., взяв какую-либо жидкую среду, например воду, распределять в ней испытываемый объект стеклянной палочкой и надавливанием покровным стеклышком, то наблюдается следующее: при нанесении мелкодисперсных препаратов образуются агрегаты, которые не дают возможности получить равномерное распределение объекта и мешают видеть форму и величину отдельных частичек (рис. 9b). Правда, иногда при условии отсутствия более крупных частиц легким трением покровного стеклышка можно разбить эти агрегаты и получить

<sup>1</sup> H. Wagner с соавт. *Mikrographie der Buntfarben*, VDJ-Verlag (1931).

неравномерное распределение частичек (рис. 10b). Но при наличии крупных частичек, последние своей толщиной мешают распределению мелких и последние остаются в виде густых хлопьев. При попытке применить более сильное растирание покровным стеклышком крупные частички неизбежно выталкиваются за края его, таким образом, уходят из поля зрения. Вследствие этого получается сравнительно нехарактерная картина.

Несравненно рациональнее пойти по среднему пути, рекомендованному Дан-м.<sup>1</sup> Этот автор применяет для получения равномерно распределенных препаратов распределение тонкой и упругой кистью.

При такой обработке мелкие агрегаты оказываются равномерно распределенными на отдельные частички без повреждения крупных.

Приготовленные помощью этого метода препараты дают представление о действительной степени дисперсности исследуемого объекта.

Приводимые микрофото (рис. 10a и 10b) иллюстрируют возможность искажения объекта в зависимости от способа приготовления препаратов. На препарате сурика № 10a, приготовленного помощью кисточки, ясно видны крупные осколки, которые совершенно отсутствуют на микрофотографии того же самого препарата сурика № 10b и приготовленного первым методом, так как последние при растирании покровным стеклышком были удалены за края его. Оба снимка сделаны одним и тем же увеличением.

### Методика приготовления препаратов

В результате целого ряда проб мы остановились на следующей методике. Исследуемый образец на предметном стекле заливается водой и равномерно распределяется кисточкой. Приготовленный таким образом препарат нельзя непосредственно фотографировать как в виду броуновского движения, так и в виду того, что вода начинает испаряться и частицы снова ассоциируют. Поэтому гораздо лучше выпарить на песочной бане препарат досуха. При таком быстром испарении агломерирования не наблюдается. Такой высушенный препарат микрофотографировать также неудобно, так как получается весьма нерезкая картина. Поэтому прибавляем к сухому теплomu еще препарату каплю канадского бальзама, равномерно распределяя его под покровным стеклышком. Такой препарат сохраняется неограниченно долгое время. По крайней мере в течение месяца мы не могли отметить в таких фиксированных препаратах изменений, аналогичных отмеченным ранее для сурика в льняном масле уже через три дня.<sup>2</sup> Мы пользуемся же для микроскопического исследования и подсчета частиц. Все (частично приведенные ниже) микрофотографии получены при увеличении в 500 раз.

Применялся объектив Цейса DD и проекционный окуляр K1 2. Для достижения большей резкости применялся светофильтр Цетнова (раствор бихромата натрия и медного купороса), пропускающий лучи 579 и 576 мμ.

Для достижения равномерного распределения мелких частиц была испробована другая возможность — применение диспергирующих жидкостей, но, если для азотной сажи и для торфяного угля очень активным оказался раствор азотной кислоты в нитробензоле или желатинирующий раствор нитроклетчатки в нитробензоле, то пригодного для глета и сурика пептизатора найти нам не удалось.

Для характеристики изучавшихся нами образцов глета и сурика мы приводим микрофотографии (рис. 1—10b) более характерных образцов с указанием размеров частиц и пояснительными замечаниями.

Из этих микрофотографий глета и сурика обращают внимание следующие: Микрофотография глета № 1 (рис. 1). Здесь наряду с крупными неравными частичками глета видны сплошные темные скопления, представляющие

<sup>1</sup> E. I. Dunn, Ind. Eng. Chem. Anal. 2, 59 (1930).

<sup>2</sup> H. Wagner, Die Körperfarben. Stuttgart (1928), стр. 167.



собой агрегаты, которые не удалось разбить при приготовлении препарата. Кроме них, имеются крупные частички глета, покрытые сверху частично мелкими глетом, что особенно ярко выражено на микрофотографии глета № 3.

Микрофотография глета № 2 (рис. 2). Глет с большим содержанием металлического свинца. При микроскопическом исследовании этого препарата замечено, что металлический свинец в тонко распыленном состоянии покрывает частички или агрегаты глета и реже образует сплошные зернышки. Присутствие металлического свинца в препарате резко выделяется на микрофотографии от черноты.

Микрофотография глета № 5 (рис. 5). Глет аккумуляторный американский. На крупных осколках глета ясно видны трещины спайности, при наличии которых крупные частички легко дробятся при растирании препарата покровным стеклышком.

Микрофотография глета № 6 (рис. 6). Глет американский аккумуляторный; обращает внимание как однородный мелко раздробленный препарат.

При микроскопическом исследовании препаратов сурика было замечено, крупные частички бывают обычно прозрачны, желтой окраски и соответствуют неокисленному глету, мелкие же частички сурика красного цвета.

Хотя в некоторых из исследованных препаратах имеется заметное содержание железа, нам при микроскопическом исследовании ни разу не удалось его обнаружить в виде отдельных самостоятельных образований.

В заключение мы еще раз подчеркиваем отмеченную и иллюстрированную выше условность микрофотографических картин и их зависимость от способа, в которой данный объект изучается. Эта зависимость особенно резко выявляется при микрофотографическом изучении сажи.

Поступило в Редакцию  
13 апреля 1934 г.



Рис. 1. Глет "зеленый" из котлов Бартона. Величина частиц от 0,3 до 10  $\mu$ .

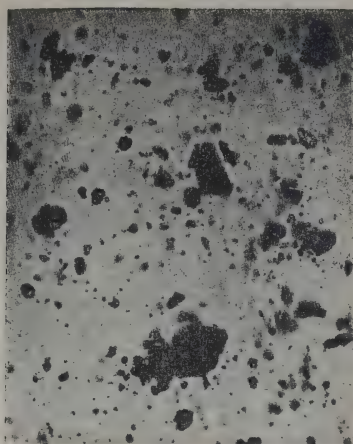


Рис. 2. Глет из котлов Бартона с содержанием 14,7% металлического свинца.

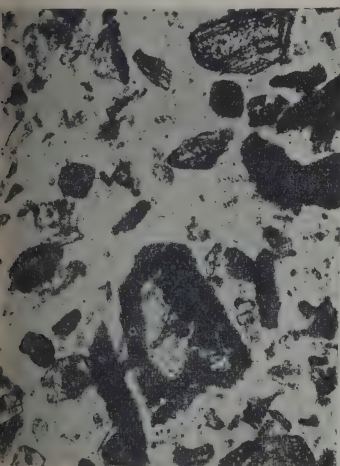


Рис. 3. Глет обыкновенный. Величина частиц от 0,5 до 30  $\mu$ . Преобладают частицы размером от 5 до 30  $\mu$ .

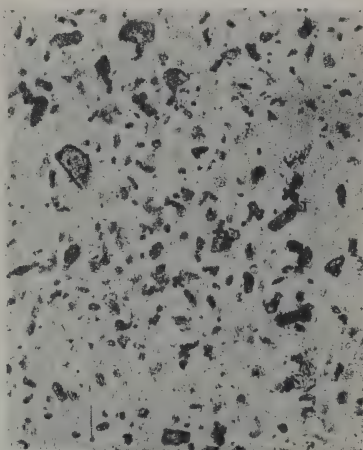


Рис. 4. Глет, полученный из глета № 3 путем трехкратного дробления. Величина частиц от 0,3 до 22  $\mu$ . Преобладают частицы размером от 1 до 12  $\mu$ .

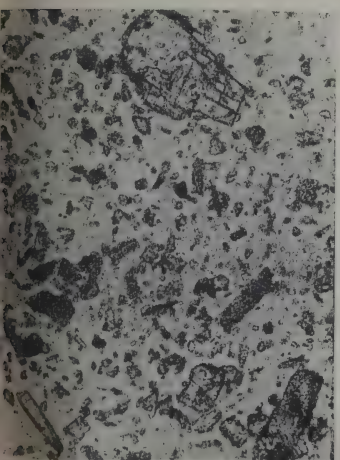


Рис. 5. Глет "D" аккумуляторный американский. Величина частиц от 0,25 до 30  $\mu$ . Преобладают частицы размером от 1 до 12  $\mu$ .

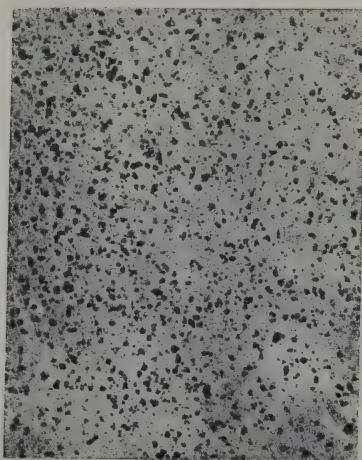


Рис. 6. Глет "E" Sublime Litharge аккумуляторный американский. Величина частиц от 0,2 до 0,5  $\mu$ .



1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

LIBRARY-CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF ALABAMA

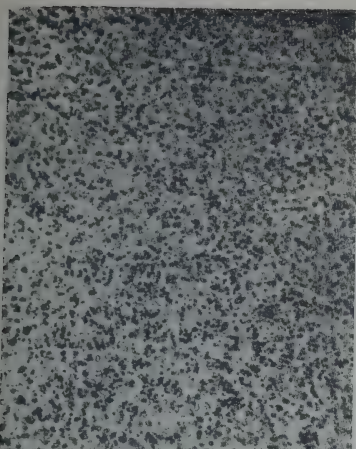


Рис. 7. Сурик из глета № 1, не сепарированный. Величина частиц от 0,2 до 2  $\mu$ . Преобладают частицы размером от 0,2 до 0,5  $\mu$ .

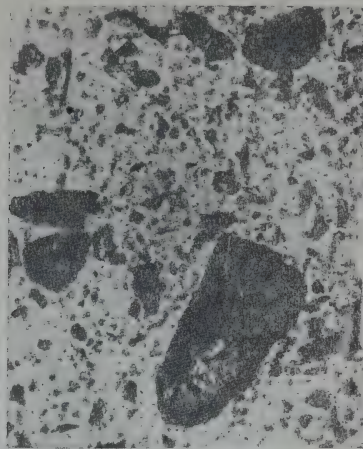


Рис. 8. Сурик 20%, полученный в ручных печах. Величина частичек от 0,25 до 28  $\mu$ . Преобладают частицы размером от 0,5 до 10  $\mu$ .

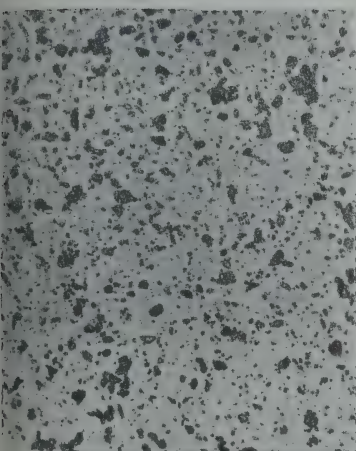


Рис. 9а. Сурик сепарированный.  $PbO_2$  25,58%. Величина частичек от 0,2 до 3  $\mu$ . Преобладают частицы размером от 0,2 до 0,5  $\mu$ .

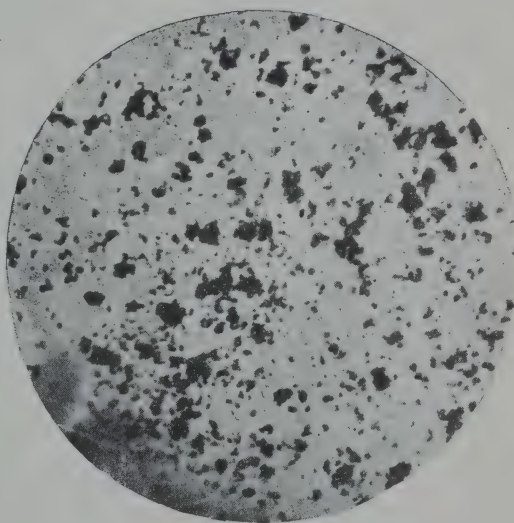


Рис. 9б. Препарат сурика № 9а, приготовленный путем растирания покровным стеклышком (хлопья).

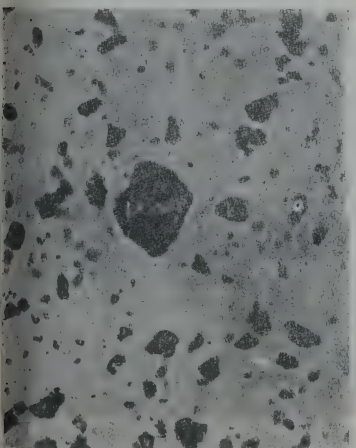


Рис. 10а. Сурик дробленый и просеянный.

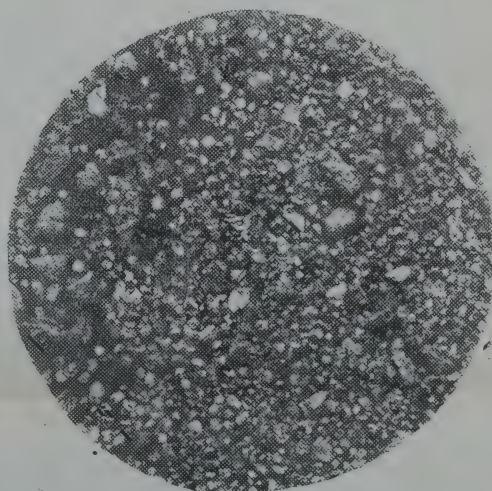


Рис. 10б. Препарат сурика № 10а, полученный путем растирания покровным стеклышком. Крупные частицы глета подверглись при этом измельчению.



LIBRARY  
OF THE  
UNIVERSITY OF ILLINOIS

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДУКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

## С о о б щ е н и е I

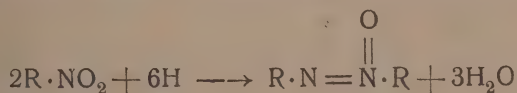
В. О. Лукашевич

Н.-и. ин-т органич. полуфабрикатов и красителей, Москва

Восстановление ароматических нитросоединений в водно-щелочных суспензиях, смотря на большое свое практическое значение, обследовано сравнительно весьма мало. Относящаяся сюда литература — почти исключительно патенты, цель которых — получение гидразосоединений с хорошими выходами.<sup>1</sup>

При ближайшем знакомстве с этой областью редукции выяснились моменты, представляющие, как мне кажется, помимо практического, также и некоторый теоретический интерес.

Настоящее исследование касается редукции цинковой пылью ароматических нитросоединений, обычно в растворах бензола, причем процесс обусловлен количествами цинка, более или менее отвечающими схематическому уравнению



Существенные отличия описываемого процесса восстановления в спиртовой среде связаны с сильным ослаблением катализирующего влияния ОН-ионов<sup>2</sup> на конденсацию нитрозосоединений и β-арилгидроксиламинов.<sup>3</sup> Поэтому, в то время при редукции в растворах спиртовой щелочи получают почти исключительно окисоединения, при восстановлении в присутствии водных растворов едких щелочей, в зависимости от условий, были найдены иногда большие количества β-арилгидроксиламинов и аминов.

Исследовались нитробензол, три изомерные нитротолуола, орто-хлорнитробензол, орто-нитроанизол и орто-нитрофенол.

Наряду с некоторыми количествами неизмененных нитросоединений получались также β-арилгидроксиламинов, аминов, гидразо-, азо- и азоксипродуктов.

I. Об образовании β-арилгидроксиламинов<sup>4</sup>

До сих пор не наблюдалось, чтобы при редукции только-что перечисленных нитросоединений в условиях больших концентраций ОН-ионов в реакционных

<sup>1</sup> Небольшое число исследований, сюда относящихся, касается редукции электролитическим путем; литература об этом — см., напр., K. Brand, Die Elektrochem. Redukt. organ. Körper u. s. w., Stuttgart (1908).

<sup>2</sup> Рассматриваемые здесь нитросоединения плохо растворимы в щелочах; с применением же бензола они начело будут распределяться в нем; с другой стороны, водная среда совершенно нерастворима в бензольных растворах нитросоединений ни на холоду, ни при повышенной температуре, что было надлежащим образом проверено.

<sup>3</sup> Количественно влияние ОН-ионов на скорость этой конденсации измерялось Браном и Маром (J. pr. Chem. (2), 131, 97 (1931)).

<sup>4</sup> Довольно подробный перечень литературы по вопросу об их получении, см. Brand и Modersohn, J. pr. Chem. (2), 120, 160 (1929); см. также Goldschmidt u. Eckard, Zts. Chem. 56, 385 (1906); Bamberger, Ber. 59, 418 (1926).

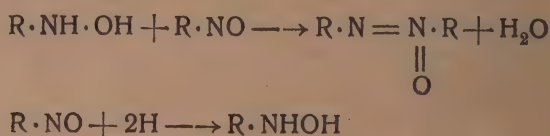


смесях открывались бы свободные арилгидроксиламины; обычно предполагается, что они могут получаться только в нейтральной почти среде (очень слабокислой и очень слабо щелочной).

Вначале был обнаружен толилгидроксиламин при редукции орто-нитротолуола. Если отделить при помощи бензола продукты превращения орто-нитротолуола (с напр., оп. 7 табл. 1) от цинкового шлама, удалить в вакууме бензол, остаток обработать повторно теплой водой (60°) и отделить маслянистую часть от водной, последняя быстро мутится, появляется запах орто-нитрозотолуола и на поверхности воды образуются желтые игольчатые кристаллы почти чистого орто-азокситолуола с т. пл. 57—58°. Водная вытяжка эта дает все характерные реакции для арилгидроксиламина.

В этом смысле редукция орто-нитротолуола не представляет собой исключения: свободные β-арилгидроксиламины легко можно обнаружить и при восстановлении остальных нитросоединений. Если взболтать бензольные растворы продуктов редукции с очень слабо подкисленным раствором азотнокислого или уксуснокислого серебра и подвергнуть после этого повторной фракционированной перегонке с паром, можно выделить в свободном виде твердые нитрозопродукты и установить, например, по т. пл. Очень малые количества нитрозобензола доказаны были образованием бензолазо-α-нафтола путем конденсации полученного после отгонки нитрозобензола с солянокислым гидроксиламином и α-нафтолом.<sup>5</sup>

Присутствие арилгидроксиламинов разъясняется следующим образом. Конвертируя друг с другом, протекающие с очень большими скоростями, реакции



приводят в конце-концов к тому, что в смеси продуктов редукции азоксисоединения и β-арилгидроксиламины могут получаться в различных соотношениях.

Факторами, влияющими в конечном счете на количества арилгидроксиламинов в смесях, являются отношения их к щелочам в условиях восстановления и скорости дальнейшей редукции в амины.

Как показал Бамбергер,<sup>6</sup> скорость разложения фенолгидроксиламина водной щелочью в присутствии кислорода воздуха весьма велика, и наоборот, очень мала в его отсутствии. Данных о действии водных растворов щелочи на замещение арилгидроксиламины в литературе почти не имеется.<sup>7</sup>

Испытано было поэтому действие водных растворов едкого натра на бензольные растворы различных арилгидроксиламинов в условиях обычной редукции. Результаты сведены в табл. 3.

Оказалось, что концентрация щелочи (это испытано было на орто-толилгидроксиламине) сильно сказывается на скорости извлечения его из бензольного раствора. Так, если применять весьма концентрированный едкий натр (50%), то уже спустя 5—7 минут после начала перемешивания в бензольном растворе остается лишь небольшое количество толилгидроксиламина, тогда как при работе со щелочью крепостью в 20% после перемешивания в течение 1 часа в бензольном растворе остается 62,8% и спустя 3 часа — около 40% взятого орто-толилгидроксиламина. 5% едкий натр через 3 часа извлекает только 34% взятого толилгидроксиламина.

<sup>5</sup> Bamberger, Ber. 28, 1218 (1895).

<sup>6</sup> Bamberger, Ber. 33, 113 (1900); Bamberger и Brady, Ber. 33, 271 (1900).

<sup>7</sup> Я встретил только указание Бамбергера и Брэди о весьма большой устойчивости, сообщаемой двумя метильными группами, стоящими в орто-положениях к —NH·C— группе (см. прим. 6).

Отмечу еще, что в то время как при обработке бензольного раствора более слабой щелочью не замечается какого-либо осадка, едкий натр крепостью выше 50%, экстрагируя, переводит в осадок большую часть толилгидроксиламина, вероятно вследствие слабой растворимости его натровой соли в крепкой щелочи.

Из анализов бензольных растворов видно, что продуктами разложения являются почти исключительно азоксисоединения и амины, причем соотношения их различных случаях различны.

При действии 50% щелочи на орто-толилгидроксиламин получается всего лишь около 3% амина: значительные количества нитросоединения (8,4%) получены только при действии очень концентрированной щелочи (50%) (см. оп. 3). Вероятно, это связывается с более сильным окисляющим действием весьма концентрированных щелочей.

Итак, малой сравнительно скоростью конденсации орто-нитрозотолуола с орто-толилгидроксиламином, наряду с медленным извлечением последнего из бензольных растворов более слабыми растворами едкого натра (20%), объясняется присутствие в смеси весьма значительных количеств орто-толилгидроксиламина в смесях продуктов редукции орто-нитротолуола.

Понижение температуры при восстановлении (оп. 13, табл. 1) и уменьшение концентрации щелочи при том же количестве ее приводят к повышению образования орто-толилгидроксиламина и наоборот, что видно из сопоставления оп. 7, 10 и 13 друг с другом.

Вторым важным фактором, приводящим к повышению содержания орто-толилгидроксиламина в смесях, является увеличение скорости редукции, что в условиях испытываемых опытов можно наблюдать по количеству непрореагировавшего нитротолуола.

При сопоставлении оп. 7 с 10 и 9 видно, что с применением очень концентрированного едкого натра количество не вошедшего в реакцию орто-нитротолуола в прочих равных условиях повышается, а стало быть скорость редукции уменьшается; это приводит, понятно, к понижению содержания толилгидроксиламина. При восстановлении нитропродукта происходит без применения растворителя, при прочих равных условиях, то, как видно из сравнения оп. 7 и 8, орто-толилгидроксиламина получается меньше. Вероятной причиной этому является большая скорость экстрагирования толилгидроксиламина в отсутствии растворителя (бензола); предполагать значительное увеличение скорости конденсации толилгидроксиламина с нитрозотолуолом не представляется возможным, так как Бранд и Мар<sup>8</sup> показали, что даже при сильном разбавлении эта скорость изменяется лишь в слабой степени.

Переходя теперь к рассмотрению образования остальных  $\beta$ -арилгидроксиламов, нужно заметить, что общие закономерности, которые имеют место при редукции орто-нитротолуола, относятся и ко всем остальным производным.

Для того чтобы сделать надлежащие выводы об относительных количествах различных арилгидроксиламинов при восстановлении соответствующих нитропродуктов, кроме уже указанного различного отношения их к щелочам, нужно руководствоваться данными о скоростях конденсации их с соответствующими нитрозосоединениями, которые приводятся в упомянутой работе Бранда и Мара.

При восстановлении орто-нитроанизола и орто-нитрофенетолуола количества соответствующих арилгидроксиламинов близки к тем, которые найдены были в аналогичных условиях для орто-нитротолуола.

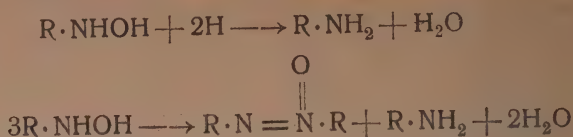
Отношение обоих арилгидроксиламинов к щелочам, равно как и скорости конденсации их друг с другом не исследовались; можно полагать, однако, что они должны быть близкими к соответствующим значениям для орто-толилгидроксиламина и орто-нитрозотолуола.

<sup>8</sup> См. примечание 3.



## II. Об образовании аминосоединений

Амины могут получиться согласно уравнениям: <sup>9</sup>



Из табл. 1 видно, что когда редукция протекает при повышенной температуре, редуцирующие агенты вносятся постепенно и количество щелочи невелико, образуется сравнительно весьма мало аминов, хотя количества различных аминосоединений несколько отличаются друг от друга. При восстановлении же в присутствии больших количеств щелочи получается иногда много аминов, при этом главная масса их несомненно образуется по уравнению (3). В самом деле, например, в оп. 11 наряду с 17,5% орто-толуидина получено всего лишь 21,6% азокисоединения, что совершенно не удовлетворяет уравнению (4); кроме того, было уже показано раньше, что скорость разложения орто-толилгидроксиламина в 20% раствором едкого натра невелика. Особого внимания заслуживает образование аминосоединений в условиях, аналогичных тем, в которых обычно ведется получение β-арилгидроксиламинов <sup>10</sup> с той, однако, разницей, что нейтральные соединения здесь эквивалентным количеством едкого натра.

Восстановлению подвергались нитробензол (оп. 6) и орто- и мета-нитротолуолы (оп. 14 и 18). В то время как при редукции в присутствии нейтральных солей получают β-арилгидроксиламины с хорошими выходами, здесь, наряду с небольшими количествами соответствующих азокисоединений и β-арилгидроксиламинов, получены весьма большие количества аминосоединений.

Рассуждения, аналогичные только что изложенным, приводят к выводу, что здесь амины могли образоваться только благодаря дальнейшей редукции соответствующих β-арилгидроксиламинов. Причиной, усугубляющей повышение количества аминов, является понижение температуры редукции и вследствие этого скорость образования азокисоединений согласно уравнению (1).

Опыты 6, 14 и 18 заслуживают внимания еще и в другом отношении; обычная последовательность „ступенчатой“ редукции в щелочной среде здесь резко нарушена: в то время как большие количества нитросоединений остались еще непрореагировавшими, β-арилгидроксиламины, которые, как показал Габера, <sup>11</sup> редуцируются гораздо труднее нитропродуктов, восстановились далее до аминов. Для объяснения этого противоречия следует принять во внимание, что в этих опытах, без применения растворителя, с одной стороны имеется нитросоединение с растворенным в нем β-арилгидроксиламином, а с другой — раствор нитропродукта и арилгидроксиламина в слабой щелочи. Так как количество нитротела по отношению к щелочи невелико, то β-арилгидроксиламин, распределяясь между ними, находится преимущественно в водно-щелочной части; концентрация β-арилгидроксиламина, растворенного в нитропродукте, вследствие этого невелика, и здесь почти исключительно будет иметь место редукция нитросоединения.

В водно-щелочной части смеси дело обстоит иначе: растворимость нитропродукта при температуре редукции сравнительно очень небольшая, тогда как концентрация β-арилгидроксиламина (натровой соли его) может достигать значительных величин, в силу чего легкость превращения его в амин обеспечена.

<sup>9</sup> Получение их редукцией гидразосоединений по схеме Габера и при распаде нитрозосоединений [Bamberger, Ber. 33, 1939 (1900)] по понятным причинам исключено.

<sup>10</sup> Wohl, Герм. пат. 84138, Frdl. 4, 44; Ber. 27, 1432 (1894); Kalle u. Co, герм. пат. 89978, Frdl. 4, 47; Bamberger u. Rising, Lieb. Ann. 316, 257 (1901); Гаттерер, Практич. работы по органич. химии, 3-е изд., стр. 135 (1930).

<sup>11</sup> Haber, Zts. Elektrochem. 4, 506 (1898).

№ опытов	Название нитропродуктов	Количества реагентов г/см <sup>3</sup>				Концентр. щелочи в %	Продолж. прибавки редуцирующих агентов	Продолж. процесса редукции	Темп. °С	нитро	арил-гидроксил-мин	азокси	азо	гидразо	амин	общая сумма
		нитро	цинка	бензола	едкого натра											
1	Нитробензол	24,6	23	16	5,6	20	3 ч. — м.	3 ч. 20 м.	68-72	3,4	0,3	89,9	4	0,1	1,0	98,7
2	"	24,6	24	16	6	20	3 " —	3 " 15 "	69-72	Следы	0,2	81,8	12,3	2,5	1,1	97,9
3	"	24,6	23	16	38	20	3 " 20 "	3 " 35 "	69-73	8,1	0,2	63,4	Не опр.	0,4	4,8	93,9
4	"	24,6	23	17	5,5	20	— " 40 "	— " 50 "	71-73	29,1	0,4	59,9	5,2	Ничт.	2,6	97,2
5	"	12,3	12	35	3	20	1 " 40 "	2 " 30 "	12-15	62,6	4,0	19,5	1,7	0,2	5,8	93,8
6	"	5	15	—	50	5,2	— " 10 "	— " 50 "	17-27	3,6	7,0	8,5	2,2	16,1	55,1	92,5
7	Орто-нитрогуол	13,7	12	10	3	20	3 " 30 "	3 " 50 "	70-71	9,0	9,3	74,9	2,2	Следы	1,0	96,4
8	"	27,4	23	—	5,6	20	3 " 10 "	3 " 50 "	72-73	8,0	4,7	79,4	2,8	"	1,1	96,0
9	"	27,4	23	16	3,2	50	3 " 30 "	3 " 45 "	72-73	25,4	1,3	70,1	0,8	"	0,8	98,4
10	"	27,4	24	16	5,6	50	3 " 40 "	3 " 50 "	69-72	14	1,9	79,7	0,7	"	1	97,3
11	"	27,4	24	16	40	20	3 " 20 "	3 " 30 "	71-74	27,3	18,7	21,6	1,9	"	17,5	87,0
12	"	13,7	12	8	20	50	2 " 20 "	4 " — "	70-73	32,8	0,1	52,4	3,0	Ничт.	8,8	97,1
13	"	13,7	12	10	3	20	1 " 30 "	3 " 30 "	12-18	62,4	22	8,1	Не опр.	Не найд.	1,0	93,5
14	"	5	6,5	—	60	4,3	— " 5 "	1 " 40 "	10-20	44,2	2,1	1,6	1,8	"	44,4	94,1
15	"	27,4	28	17	3,5	50	4 " —	5 " 25 "	76-79	Нег	0,8	70,2	10,5	10,3	5,3	97,1
16	Мета-нитрогуол	27,4	24	20	6,5	20	3 " 20 "	3 " 35 "	70-72	1,5	1,6	92,9	1,5	0,3	0,8	98,6
17	"	13,7	12	17	20	20	— " 25 "	— " 30 "	70-75	17,3	5,1	52,2	11,8	Не опр.	9,2	95,6
18	"	5	6	—	60	3,5	— " 15 "	1 " 10 "	20-24	47,6	5,7	8,2	4,7	0,8	26,9	93,9
19	Пара-нитрогуол	27,4	23	20	6,5	20	3 " —	3 " 10 "	69-72	5,0	1,8	88,9	2,5	Не найд.	0,6	98,8
20	"	27,4	22	16	5,5	20	4 " —	4 " 10 "	70-73	3,4	1,4	90,8	"	"	0,7	98,7
21	Орто-хлорнитробензол	31,5	24	16	5,5	20	2 " 50 "	3 " 5 "	72-76	9	2,9	77,2	Не опр.	Следы	0,4	89,5
22	"	31,5	23	16	5,8	20	4 " —	4 " 15 "	70-73	11,1	2,4	79,6	"	"	0,3	93,4
23	"	31,5	25	16	3	50	3 " 50 "	4 " 10 "	73-76	7	Следы	88	"	"	0,2	95,2
24	Орто-нитроанизол	30,6	23	16	5,6	20	3 " 40 "	3 " 55 "	72-74	8,4	7,2	72,0	3,6	0,2	0,9	92,3
25	"	15,3	14	10	1,5	40	4 " —	6 " 20 "	77-80	Нег	Следы	85,8	9	2,1	1,9	98,8
26	Орто-нитрофенетол	33,4	27	24	3,3	50	4 " 10 "	4 " 20 "	73-76	16,3	1,5	78,2	1	Следы	0,7	98,8
27	"	33,4	24	16	6	20	3 " —	3 " 15 "	72-75	4,7	12,9	64,4	6,3	2,3	2,4	93,0

Д — на сумму азокси- и азопродуктов.



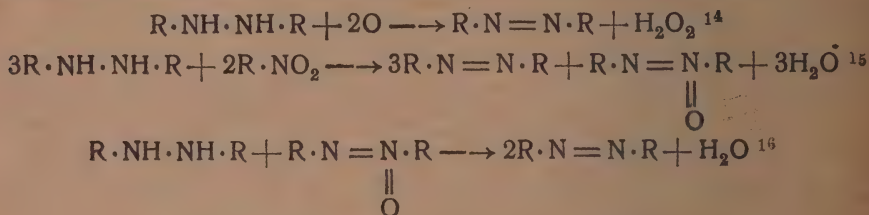
### III. Об образовании гидразосоединений

Как видно из табл. 1, количества гидразосоединений весьма малы.<sup>12</sup> В обычных почти условиях пара-гидразотолуола совершенно не получается; очень малы количества орто-гидразотолуола и орто-дихлоргидразобензола; больше образуется гидразобензола, орто-гидразоанизола и орто-гидразофенетола. Несомненно эти отношения вытекают из различий в скоростях редукции соответствующих азоксисоединений, из которых гидразосоединения получаются.<sup>13</sup> Табл. 1 дает таким образом, представление об относительных скоростях редукции азоксисоединений.

### IV. Об образовании азосоединений

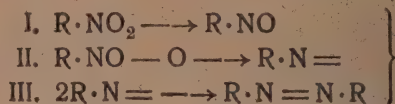
При редукции в водно-щелочных суспензиях возможны следующие три пути для образования азосоединений в ощутимых количествах.

Во-первых, окисление гидразосоединений согласно уравнениям:



Для того чтобы иметь хотя бы приблизительное представление о скорости процессов в описываемых условиях редукции, согласно уравнениям (5) и (6), нагревались при перемешивании бензолные растворы гидразобензола, орто-гидразотолуола и орто-гидразоанизола с соответствующими нитропродуктами в присутствии раствора щелочи. Несмотря на то, что концентрации гидразосоединений в этих опытах были гораздо выше возможных концентраций их при редукции, даже после продолжительного взаимодействия, в смесях были обнаружены лишь небольшие количества азотел, в связи с чем концентрации гидразопродуктов заметно не изменились. Ясно, таким образом, что те ничтожные количества гидразотел, которые можно обнаружить в рассматриваемой фазе редукции, не в состоянии дать начало значительным подчас количествам азосоединений в реакционных смесях (см. оп. 2, 15, 25). Далее, поскольку азоксисоединения восстанавливаются значительно труднее соответствующих нитропродуктов, можно сказать а priori, что уравнение (7) также отпадает.

Второй путь — образование азосоединений согласно схеме Гольдшмидта и Экарта:<sup>17</sup>



Как видно из оп. 1 и 2, 9 и 15, 24 и 25, эта возможность также отпадает, так как было бы непонятно, почему азосоединения образуются не в одинаковой мере на протяжении всего процесса, но преимущественно тогда, когда концентрации

<sup>12</sup> Исключение — оп. 6 и 15, где взяты большие избытки цинка.

<sup>13</sup> Второй путь получения гидразосоединений — редукция азотел — здесь почти исключается, в виду малых количеств их и более трудной восстанавливаемости [Haber u. Schmidt, Zts. phys. Chem. 32, 271 (1900)].

<sup>14</sup> Manchot u. Herzog, Lieb. Ann. 316, 331 (1901).

<sup>15</sup> Haber u. Schmidt, см. прим. 13.

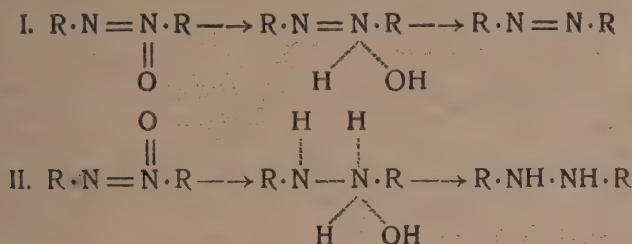
<sup>16</sup> Freundler, Bull. de la Soc. Chim. (3) 31, 455 (1904).

<sup>17</sup> Goldschmidt u. Eckard, Zts. phys. Chem. 56, 385 (1906).

нитросоединений становится уже мала. Наоборот, это обстоятельство хорошо согласуется с предположением об образовании азосоединений путем дальнейшей редукции азоксителей.

В самом деле, азобензол, например, восстанавливается немного труднее азобензола и поэтому может накапливаться в значительных количествах. Пока концентрации нитросоединений в смесях достаточно еще велики, вся энергия редукции идет расходоваться почти исключительно на эти продукты; с понижением же концентраций нитротел энергия редукции, или скажем упругость образующегося активного водорода, будет расти, почему он оказывается в состоянии в заметной степени восстанавливать уже и азоксисоединения, сначала до азо, а затем, по мере повышения энергии редукции, и до гидразо.

Если предположить еще, что восстановление азоксисоединений протекает тем же образом, что к молекуле азоксипродукта присоединяются два или четыре атома водорода и затем отщепляется вода:



невозможность удержать редукцию на стадии азокси  $\rightarrow$  азо можно объяснить, например, таким образом, что к молекуле азоксисоединения с одинаковой почти скоростью присоединяются по местам двойных связей и 2 и 4 атома водорода.

## V. Об образовании азоксисоединений

Не считаясь с возможным образованием азоксипродуктов при разложении нитросоединений под действием щелочи, а также при окислении гидразосоединений по уравнению (6), легко видеть, что азоксисоединения могут получиться по уравнениям (1) и (4).

Несомненно, при этом, что в большинстве случаев первый путь имеет преобладающее значение.

Получение азоксипродуктов с максимально возможными выходами не входило в задачу, и условия, в которых протекала редукция, для этой цели обычно были неподходящими; все же из табл. 1 видно, что в некоторых случаях (см., например, оп. 1, 16, 20) получалось около 90% теории азоксисоединений при том относительном содержании прочих продуктов редукции.

Вообще восстановление цинковой пылью в присутствии концентрированных растворов водных щелочей может быть рекомендовано для препаративного получения азоксисоединений, так как азоксипродукты довольно чисты<sup>18</sup> и процедура получения их проста.

В одинаковых условиях нитрозобензол и фенилгидроксиламин и соответствующие производные мета- и пара-нитротолуола обладают большими скоростями конденсации.<sup>19</sup> Понятно поэтому, что относительные количества соответствующих азоксисоединений больше, чем при редукции орто-нитротолуола, орто-нитроанизола, орто-нитрофенетолу, где труднее избежать накопления арилгидроксиламинов. Этого приходится понижать скорости редукции, применяя высокие концентрации щелочи (см. оп. 9, 15, 25, 26).

<sup>18</sup> Они чище во всяком случае тех, которые получают при редукции цинком в растворах спиртовой щелочи.

<sup>19</sup> Bamberger u. Rising, Lieb. Ann. 316, 257 (1901); Brand u. Mahr, J. pr. Chem. 2 131, 97 (1931).



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Описание операции восстановления

Редукция нитросоединений протекала следующим образом. В стеклянный приборчик, снабженный сильной мешалкой, помещался восстанавливавшийся продукт обычно в растворе бензола; нагревание осуществлялось при помощи водяной бане. Прибавление редуцирующих агентов происходило очень постепенно,<sup>20</sup> с таким расчетом, чтобы количество цинка, скажем в 12 г, было введено в течение 3—4 часов, порциями не больше чем по 0,3 г. После того как вся цинковая пыль и щелочь были прибавлены, нагревание и перемешивание продолжались еще некоторое время для большей полноты восстановления. После разбавления 40—50 мл бензола и перемешивания от руки в течение 1—2 мин. содержимое аппарата переносилось на воронку Бюхнера, быстро отфильтровывалось,<sup>21</sup> хорошо промывалось бензолом и полученный раствор продуктов редукции анализировался.

Количественное определение этих продуктов при совместном присутствии азотсодержащих веществ довольно сложно и сама методика не может претендовать на большую точность. В первую очередь следует указать, например, на необходимость количественного удаления  $\beta$ -арилгидроксиламинов, так как, разлагаясь, они превращаются, главным образом, в азоксисоединения, и состав смесей, таким образом, нарушается.

Затруднения встретились также при определении других продуктов: так, например, некоторые азокси- и азосоединения не удается количественно отделить от нитротел посредством часто практикуемой отгонки с паром, так как эти азокси- и азосоединения, не говоря уже о соответствующих азосоединениях, сами легко летят с водяным паром<sup>22</sup> и даже многократная повторная разгонка не приводит к цели.

Количественное разделение таких индифферентных продуктов, как азоксибензол, азотела, также не удается.

## 1. Определение арилгидроксиламинов и аминов

В некоторых случаях оказалось возможным при помощи весьма разбавленного раствора серной кислоты<sup>24</sup> выделить из смесей полностью и почти без разложения арилгидроксиламины вместе с аминами и учесть их затем с достаточной точностью в полученных слабокислых растворах.

Жидкость Фелинга<sup>25</sup> дает только качественную реакцию на арилгидроксиламины; определять их иодометрически<sup>26</sup> в присутствии аминов оказалось невозможным. Оказалось пригодным для этой цели азотнокислое серебро в присутствии весьма малых количеств соответствующей кислоты. Металлическое серебро, выпадавшее

<sup>20</sup> Исключение составляли оп. 6, 13, 14 и 18, где процесс регулировался достаточно хорошо сам собой. В оп. 4, 5 и 17 цинковая пыль и щелочь умышленно были внесены быстро.

<sup>21</sup> Осадок цинкового шлама в течение всего времени фильтрования и особенно при промывке должен находиться под бензолом; иначе в случае просачивания воздуха легко может произойти быстрое довосстанавливание продуктов в смеси.

<sup>22</sup> В оп. 3 и 13 в шлам оставалось 0,25—0,3 г продуктов редукции, в остальных опытах эти количества не превышали 0,05—0,1 г.

<sup>23</sup> Если 1 г азоксипродукта в 150 см<sup>3</sup> воды, помещенного в колбу емкостью ок. 1 л, подвергнуть перегонке с паром, то в течение 10—12 минут 100 г пара увлекают с собой 0,10 г азоксибензола, 0,082 г орто-, 0,018 г мета- и 0,038 г пара-азокситолуолов, 0,20 г орто-дихлоразоксибензола и 0,003 г орто-азоксианизола.

<sup>24</sup> Орто-хлорфенетилгидроксиламин ввиду своей слабой основности может быть вытеснен из бензольного раствора только гораздо более концентрированной (6—8%) серной кислотой, взятой в количестве ок. 3 л.

<sup>25</sup> См. определение арилгидроксиламинов в работе Бамбергера и Ризига, Zieb. Ann. 316, 257 (1901).

<sup>26</sup> Goldschmidt u. Sunde, Zts. phys. Chem. 56, 1 (1906); Brand u. M. J. pr. Chem. (2), 131, 97 (1931).

ислении арилгидроксиламина в виде мелких белых или сероватых блесков, отфильтровывалось, тщательно промывалось водой и спиртом и вместе с фильтром окаливалось в тигле; по весу серебра рассчитывалось количество арилгидроксиламина.

Найдено было, что соли серебра не окисляют в тех же условиях разбавленные растворы аминоксоединений: так, 0,5% растворы сернокислых солей аминов не изменились при суточном хранении в темном месте. Легче окисляются анизидин и фетидин; что же касается анилина и орто-толуидина, то они оставались без изменения после месячного стояния при 15—18°. Интересно, что в присутствии даже следов арилгидроксиламинов это окисление начинается гораздо скорее и, раз начавшись, протекает уже с конечной, хотя и очень малой скоростью: так, если полупроцентный раствор сернокислого анилина внести 0,0006 г ортотолуилгидроксиламина, то вскоре появляется осадок серебра; через 3 суток количество его составляло 0,0070 г. Таким образом арилгидроксиламины являются „возбудителями“ реакции окисления аминоксоединений.

#### Определение фенил-, орто- и мета-толилгидроксиламинов (оп. 1—6, 14, 16—18)

Половина<sup>27</sup> бензольного раствора продуктов реакции взбалтывалась энергично 4 мин. с 250—300 см<sup>3</sup> 0,01 н. серной кислоты.<sup>28</sup> Водный слой показывал после этого очень слабую, но отчетливо кислую реакцию на конго. После полного расслаивания кислотная часть отделялась от бензольной и задерживавшиеся в ней очень мелкие капельки бензольного раствора извлекались взбалтыванием 50—60 см<sup>3</sup> чистого бензола. По отделении от бензола к раствору арилгидроксиламина приливалось азотнокислое серебро в избытке.

Совершенно аналогичным образом вышеуказанная процедура повторялась еще 4 раза, беря каждый раз около 200 см<sup>3</sup> серной кислоты такой же концентрации. Так получались растворы I, II, III, IV, V. Незамедленно, по отделении от бензольного раствора, кислотная часть промывалась 2 раза бензолом, который впоследствии присоединялся к главной массе смеси продуктов редукции. Из I и II растворов серебра через 2-3, из остальных—через 16—18 часов выделившееся серебро отфильтровывалось и обрабатывалось так, как описано было выше. Две первые порции применялись дальше для определения аминов.

Для учета тех количеств арилгидроксиламинов, которые содержались в растворах щелочи, по отделении от бензола и цинкового шлама фильтрованием в атмосфере азота, водно-щелочной слой приливался при перемешивании и хорошо охлаждении к раствору разбавленной серной кислоты; нейтрализовав затем карбонатом натрия до очень слабо кислой реакции на конго, раствор соли арилгидроксиламина попрежнему окислялся азотносеребряной солью и количество серебра определялось обычным способом.

Найдено было, что в оп. 6 в щелочной части содержалось 4% теории фетидингидроксиламина; орто-толилгидроксиламин в оп. 14 получился лишь в следах и в оп. 18 найдено 2,4% мета-толилгидроксиламина.

Для определения аминов, как уже сказано было, применялись растворы I и II. После отделения от серебра и взбалтывания с бензолом для извлечения нитрозо-соединения<sup>29</sup> избыток азотнокислого серебра удалялся хлористым натрием; отфильтровав хлористое серебро, амин после подщелачивания отгонялся с паром и определялся диазотированием 0,5 н. раствором нитрита натрия.

<sup>27</sup> В оп. 6, 14 и 18 бензольные растворы для этой обработки взяты были целиком.

<sup>28</sup> Об оп. 6, 14 и 18 в виду большого содержания аминов приходилось после легкого расслаивания добавлять слабый раствор серной кислоты (3—4 капли в 10—15 см<sup>3</sup> воды).

<sup>29</sup> Для предупреждения конденсации  $R \cdot NO + H_2N \cdot R \rightarrow R \cdot N = N \cdot R + H_2O$  [Bamberger, Ber. 29, 102 (1896)].



Для иллюстрации описанного определения арилгидроксиламинов в присутствии аминов приводятся следующие примеры.

1. Взято: 0,1090 г фенилгидроксиламина и 0,1230 г анилина в 100 см<sup>3</sup> бензола.  
Найдено: 0,2182 г серебра, что отвечает 0,1101 г фенилгидроксиламина или 101 мг взятого; анилина получено 95% (2,51 см<sup>3</sup> 0,5 н. нитрита натрия).

2. Взято: 0,1206 г мета-толилгидроксиламина и 0,960 г мета-толуидина в 100 см<sup>3</sup> бензола.

Найдено: 0,2131 г серебра, что отвечает 0,12146 г толилгидроксиламина или 101 мг взятого; толуидина получено 97,5% (18,7 см<sup>3</sup> 0,5 н. нитрита натрия).

Определение арилгидроксиламинов и аминов при восстановлении орто- и пара-нитротолуолов, хлорнитробензола, нитроанизола и нитрофенетола

Метокси- и этокси-фенилгидроксиламины не выдерживают обработки разбавленной серной кислотой и определялись поэтому непосредственно в бензольных растворах взбалтыванием с раствором азотнокислого серебра.

Гидразоанизол и гидразофенетол окислялись понятию вместе с соответствующими арилгидроксиламинами; поэтому из получившегося таким образом серебра вычиталось то количество его, которое соответствовало содержащемуся в соединении гидразосоединению, что устанавливалось экспериментально, обрабатывая азотнокислым серебром например 0,0244 г гидразоанизола (см. табл. 1, оп. 24).

Орто- и пара-толил- и хлорфенилгидроксиламины определялись также непосредственно в бензольных растворах, только для окисления хлорфенилгидроксиламина применялось уксуснокислое серебро, так как азотнокислое окисляет его очень медленно.

Во всех опытах с малыми количествами арилгидроксиламинов для их определения применялась  $\frac{1}{4}$  часть общего количества бензольного раствора, а в опытах 7, 11, 13, 24 и 27— $\frac{1}{20}$ . Указанные количества встряхивались 15 минут с 60—65 см<sup>3</sup> 10% раствора азотносеребряной соли, подкисленной каплей кислоты; тотчас после этого осадок серебра отфильтровывался и анализировался по предыдущим данным. И в этих случаях амины почти не влияют на результаты определения, что видно из приводимой ниже табл. 2.

В оп. 2, 8, 10 окисление происходило уксуснокислым серебром; в остальных азотнокислое серебро подкислялось 10 каплями конц. азотной кислоты.

ТАБЛИЦА 2

№ оп.	Название продуктов	Навеска арилгидроксиламина	Найденные количества в г		
			серебра	арилгидроксиламины	
1	Фенилгидроксиламин . . . . .	0,0818	0,1591	0,08044	98
2	Фенилгидроксиламин . . . . .	0,1026	0,1937	0,09792	95
3	Фенилгидроксиламин + 0,120 г анилина . . . . .	0,0910	0,1810	0,09134	100
4	Орто-толилгидроксиламин . . . . .	0,0982	0,1676	0,0956	97
5	Орто-толилгидроксиламин . . . . .	0,1008	0,1460	0,08328	82
6	Орто-толилгидроксиламин + 1,07 г орто-толуидина . . . . .	0,1207	0,2120	0,1207	100
7	Пара-толилгидроксиламин . . . . .	0,1018	0,1696	0,09765	95
8	Пара-толилгидроксиламин . . . . .	0,1058	0,1671	0,09515	90
9	Пара-толилгидроксиламин + 0,15 г пара-толуидина . . . . .	0,1056	0,1800	0,10252	96
10	Орто-хлорфенилгидроксиламин . . . . .	0,1006	0,1505	0,10008	99

Необходимо упомянуть, что кроме определения арилгидроксиламинов необходимо было еще удалить их из смесей без разложения, так как иначе нельзя было бы выполнять дальнейший анализ.

Пара-толилгидроксиламин извлекался попрежнему 0,01 н. серной кислотой, орто-хлорфенилгидроксиламин — большими количествами 7—8% серной кислоты. Етоксид- и этокси-фенилгидроксиламины разлагаются настолько быстро при обработке кислотой, что в бензольные растворы попадают большие количества продуктов их разложения. В этих случаях найдено было глухими опытами, что упомянутые арилгидроксиламины, растворенные в бензоле, через 3—4 дня полностью разлагаются, превращаясь почти исключительно в соответствующие азоксипродукты (кроме них образуются ничтожные количества аминов и нитросоединений).

Поэтому та часть общей смеси, которая употреблялась для определения азосоединения, оставалась стоять до полного разложения арилгидроксиламина и получившемся значении для азоксипродукта учитывалось то количество азоксисоединения, которое должно было образоваться при распадении соответствующего илгидроксиламина.

Для определения аминов в этих опытах  $\frac{1}{4}$  часть общего количества бензольного раствора взбалтывалась с 0,5—1% серной кислотой и амин после подщелачивания и отгонки с паром определялся диазотированием 0,5 н. раствором нитрита.

В оп. 7, 11, 13, 24 и 27 из полученных только-что описанным путем серно-слых растворов удалялись сперва окислением арилгидроксиламины, а затем нитросоединения и уже только после этого определялись амины, как изложено было выше.

## 2. Определение гидразосоединений

Гидразобензол и гидразосоединения орто-ряда. В оп. 6 и 14 изменялась половина, а в остальных — четверть всего бензольного раствора продуктов редукции.

Гидразосоединения превращались в соответствующие бензидиновые основания, а чего бензольные растворы энергично взбалтывались в течение 10 минут с 15 см<sup>3</sup> 1% серной кислоты. При определении гидразобензола концентрация кислоты была 0%, при определении орто-гидразотолуола — 15%, орто-дихлоргидразобензола — 30%, гидразоанизола и гидразофенетола — 5%.<sup>30</sup> Начальная температура при регруппировке была 3—5°, а затем постепенно повышалась до комнатной. Для растворения выпадавших иногда осадков прибавлялось 50—60 см<sup>3</sup> воды, затем слотные растворы нейтрализовались до очень слабо щелочной реакции на фенолалейн и кипятились для удаления посторонних аминов, которые после такой обработки оставались лишь в ничтожных количествах. Освобожденные этим способом от летучих аминоксоединений растворы бензидиновых оснований подкислялись 1% серной кислотой, диазотировались нитритом натрия и подвергались азосочетанию в слабощелочной среде с 1-8-аминонафтол-3-6-дисульфокислотой (Н-кислота).<sup>31</sup> и регруппировке гидразосоединений образуется около 85% теории бензидиновых оснований; поэтому значения для гидразосоединений получались помножением найденных значений для бензидиновых оснований на 1,18. Если найденное таким образом количество бензидинового основания не превышало 0,05% теоретического, то на взятое в редукцию нитросоединение, оно обозначалось в табл. 1 „следы“, в противном случае превышения — дополнялось до 0,1%.

Мета-гидразотолуол После удаления мета-толуидина и толилгидроксиламина обработкой очень разбавленной серной кислотой (см. определение арил-

<sup>30</sup> Концентрация кислоты находится в прямой зависимости от легкости взаимодействия с данным гидразосоединением.

<sup>31</sup> Для азосочетания необходимо применять сильно разбавленные растворы, иначе окислительные красители на волокне получают грязными и красными, так что не поддаются сравнению с чистыми красителями.



гидроксиламинов) раствор оставшихся продуктов энергично минут 10 взбалтывалось с 10% соляной кислотой; после отделения от бензола, обычной промывки и нейтрализации до слабокислой реакции на конго диазотировался 0,5 н. нитритом натрия.

Пара-гидразотолуол. Количество бензольного раствора, отвечавшее 0,05 г-мол. взятого в редукцию нитротолуола, энергично взбалтывалось с 10 мл серной кислоты крепостью 20%. Даже после продолжительного стояния розоватого окрашивания кислотного слоя, которое свидетельствовало бы о наличии парагидразотолуола, не появлялось.<sup>32</sup>

### 3. Определение азосоединений

Азосоединения определялись колориметрически, пренебрегая очень слабой окраской, свойственной азоксисоединениям;<sup>33</sup> для этого навеска бензольного раствора испытуемой смеси, отвечавшая содержанию 0,01 г-мол. нитросоединения, равный объем бензола помещались в одинаковых стаканчиках и соответствующий азопродукт растворялся очень малыми порциями в стакане с чистым бензолом, пока не достигалась окраска, по интенсивности одинаковая с испытуемой. Находившиеся таким образом значения для азопродуктов являются максимальными, так как все посторонние окрашенные примеси усиливают окраску растворов. Помимо колориметрического определения азобензол (оп. 2) и орто-азотолуол (оп. 15) были выделены в чистом виде, для чего смеси их с соответствующими азоксителями сначала обогащались азопродуктами путем многократной повторной перегонки с паром, после чего азосоединения очищались кристаллизацией. Найдено было 0,63 г азобензола с т. пл. 65—67° и 0,67 г орто-азотолуола с т. пл. 52,5—54°. В оп. 16 найдено 0,72 г азоанизола с т. пл. 148—150° путем многократной повторной кристаллизации из бензола и спирта.

При редукции орто-хлорнитробензола бензольные растворы от присутствия смолистых веществ были весьма темно окрашены, почему азосоединения в оп. 21—23 не определялись. То же, но в гораздо меньшей степени, имело место в оп. 3 и 17.

### 4. Определение азокси- и нитросоединений

Для определения азоксисоединений применялась обычно половина<sup>34</sup> бензольного раствора смеси продуктов редукции после удаления аминов, арилгидроксиламинов, а также и гидразосоединений, если количества последних бывали ощутимыми (так было в оп. 2, 15, 16, 18, 25, 27). Далее в зависимости от степени летучести с паром соответствующих азокси- и азосоединений обработка происходила различно.

Продукты редукции нитробензола, орто- и мета-нитротолуолов. Сначала находилась сумма азокси-, азо- и нитросоединений путем удаления бензола на водяной бане, ведя отгонку с помощью длинного (50 см) дифлегматора французской системы. Последние следы бензола полностью удалялись после добавления к остатку в колбе метилового спирта, с которым бензол, как известно, дает низко кипящую смесь; проба на полноту удаления бензола — отсутствие мути при разбавлении дистиллята водой. Остатки спирта испарялись при 18—20° под вакуумом, что при остаточном давлении 20—25 мм продолжалось 20—25 минут,<sup>35</sup> контроль — потеря в весе.

<sup>32</sup> Как удалось установить, этим путем без труда открывается парагидразотолуол в количестве, не превышающем 0,0005 г, причем одновременное присутствие всех прочих продуктов редукции не мешает обнаружению гидроаза.

<sup>33</sup> Окраска, сообщаемая растворам комплексными соединениями соответствующих аминов и нитропродуктов [см. напр. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 23, 384 (1927)], ничтожно мала при имевшихся разбавлениях.

<sup>34</sup> В оп. 6, 14 и 18 бензольные растворы применялись целиком.

<sup>35</sup> Летучесть этих нитросоединений составляет ок. 0,01 г в течение 30 минут.

В получавшейся таким образом сумме продуктов нитросоединения определялись по разности, полностью удаляя их из смеси; при этом главная часть удалялась продуванием воздуха над поверхностью жидкости в течение нескольких часов при 40—50°, <sup>36</sup> после чего определенная часть переносилась на часовое стекло и остатки нитропродукта испарялись естественным путем при комнатной температуре, что контролировалось по запаху и потере веса. Остаток состоял из азокси- и азосоединений, причем количества азоксипродуктов определялись путем вычитания известных уже значений азосоединений. Азоксипродукты в зависимости от применяемой азосоединений имели более или менее интенсивную, но неизменно чистую оранжевую окраску.

Продукты редукции пара-нитротолуола, орто-хлорнитробензола, нитроанизола и нитрофенетол. Для этих определений применялась половина общего количества бензольного раствора. По освобождении от арилгидроксиламинов, аминов и гидразосоединений нитропродукты вместе с бензолом давались перегонкой с паром, и нитротела освобождались по предыдущему от бензола; чистота их контролировалась точками застывания; так, например, в оп. 19 для пара-нитротолуола найдено было 49°, для орто-хлорнитробензола в оп. 22—8,5°, для орто-нитроанизола в оп. 24—6,2°. Оставшаяся по отгонке нитротел смесь азокси- и азосоединений экстрагировалась эфиром, освобождалась от растворителя, количество азоксипродукта рассчитывалось по предыдущему.

В тех опытах (табл. 1), где азотела не определялись, под рубрикой „азокси“ дана сумма азокси- и азосоединений.

Действие водных растворов едкого натра на арилгидроксиламины

К испытывавшемуся раствору арилгидроксиламина в 50 см<sup>3</sup> бензола осторожно прибавлялось 15 см<sup>3</sup> раствора едкого натра и смесь перемешивалась при 70—75°. Бензольные растворы постепенно приобретали оранжевую окраску, но за исключением оп. 3 оставались прозрачными. Растворы щелочей слегка мутились, окрашены же были слабо. При обработке орто-толилгидроксиламина концентрированной щелочью (оп. 3) тотчас же выпадал объемистый белый хлопьевидный осадок, распределявшийся между бензольным и щелочным слоями; он был замечен еще спустя 6—7 часов после начала перемешивания. В одном из пробных опытов осадок этот был отфильтрован без доступа воздуха и растворен затем в разбавлен-

ТАБЛИЦА 3

№ оп.	Арилгидроксиламин	Концентрат едкого натра в %	Время нагревания в час.	Количества полученных продуктов в % теории				Общая сумма в % к теории
				нитро	азокси	азо	амин	
1	3,27	20	3	Следы	68,3	4,6	25,3	98,2
2	2,46	20	12	"	76,3	2,1	18	96,4
3	2	50	11	8,4	84,6	1,8	3	97,8
4	1,48	20	6	Следы	82	1,1	12,9	96
5	3,69	20	6	"	76,4	1,3	20,4	98,1

ной серной кислоте; получился обычный раствор толилгидроксиламина. Нагревание и перемешивание продолжалось обычно до тех пор, пока проба бензольного раствора указывала на отсутствие следов арилгидроксиламина. Полученные смеси анализировались по предыдущему. Амины определялись в виде бензольных производных. Для азоксибензола в оп. 1 найдена точка застывания 32,4°, для орто-азокситолуолов в оп. 2 и 3 — около 57°, для пара-азокситолуола 5—69,4°. Опыт относится к мета-толилгидроксиламину.

<sup>36</sup> С потерями азокси- и азосоединений при этой операции вследствие их летучести можно не считать.



## 6. Взаимодействие нитро- и гидразосоединений в присутствии водной щелочи

К раствору гидразо- и нитросоединений в 40 см<sup>3</sup> бензола, находившему в том же приборчике, который служил для редукции, добавлялось 10 см<sup>3</sup> раствора едкого натра, крепостью 20%, и смесь энергично перемешивалась при нагревании до 72—75° в течение 2-х часов. Воздух из прибора не удалялся. По отстаиванию щелочной слой отделялся от бензольного и в последнем определялось колориметрически азосоединение, как было описано выше. Результаты сведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№ п/п.	Наименование продуктов	Количества в г		Колич. азопродукта	
		гидразо	нитро	в г	в % от гидраз
1	Гидразобензол + нитробензол . . . . .	3,68	12,3	0,283	7,8
2	Орто-гидразотолуол + орто-нитротолуол . .	4,24	13,7	0,142	3,4
3	Орто-гидразоанизол + орто-нитроанизол . .	4,88	15,3	0,139	2,9

### Главнейшие выводы

1. При восстановлении нитросоединений в стадии нитро → азокси в реакционных смесях найдены были β-арилгидроксиламины в свободном состоянии. Количества их всецело связаны как с условиями опыта, так и со структурой восстанавливаемых продуктов; в конечном счете они зависят от скорости взаимодействия арилгидроксиламина со щелочью в данных условиях и от скорости дальнейшей редукции его в амин.

2. Если, придерживаясь условий, обычных при получении арилгидроксиламинов восстановлением нитросоединений в водных растворах нейтральных солей, заменить эти соли эквивалентными количествами едкого натра, то здесь также образуются небольшие количества арилгидроксиламинов; главными же продуктами являются амины. Невозможность получения в этих условиях β-арилгидроксиламинов с короткими выходами следует объяснить, таким образом, большей скоростью редукции при замене нейтральных солей едкой щелочью.

3. Азосоединения образуются преимущественно после того как нитропродукты почти исчерпались, причем главная часть их возникает не вследствие окисления гидразосоединений, а путем восстановления азоксител.

4. Предложен способ количественного анализа смесей продуктов редукции, позволяющий учитывать β-арилгидроксиламины: азо-, гидразо-, азокси-, аминоксиды нитросоединений при совместном присутствии.

Поступило в Редакцию  
27 октября 1933 г.

# О КОНДЕНСАЦИИ СПИРТОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ В ПРИСУТСТВИИ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

## 1. КОНДЕНСАЦИЯ ТРЕТИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ С БЕНЗОЛОМ И ТОЛУОЛОМ

И. Цуккерваник

Лаб-рия органич. химии Среднеаз. гос. ун-та

Алкилирование ароматических соединений спиртами уже давно изучалось рядом авторов. Работами Bayer'a,<sup>1</sup> Liebmann'a,<sup>2</sup> Goldschmidt'a<sup>3</sup> и др. установлена возможность этой реакции. В недавнее время Verley,<sup>4</sup> затем Н. Meyer<sup>5</sup> проводили конденсацию спиртов с ароматическими углеводородами в присутствии серной кислоты. Huston<sup>6</sup> ведет систематическое изучение этой же реакции, применяя в качестве конденсирующего средства безводный  $AlCl_3$ . В результате ряда работ Huston установил, что реакция идет лишь с теми спиртами, в которых гидроксил находится в непосредственной близости какой-либо функции неопределенности; механизм конденсации автор видит в простом отнятии воды под влиянием хлористого алюминия.

Мною было замечено, что третичные алифатические спирты (амиловый и бутиловый) легко алкилируют бензол и толуол в присутствии  $AlCl_3$ . Отдельные опыты конденсации с (вторичным) изопропиловым спиртом дали также положительные результаты. Этими реакциями открывается перспектива использования спиртов для посредственного алкилирования ароматических соединений.

Действие безводного хлористого алюминия на спирты изучалось Perrier, Ponget<sup>7</sup> и Mpretse,<sup>8</sup> показавшими, что, в зависимости от условий, реакция может идти в двух направлениях. На холоду при избытке спирта образуются продукты присоединения типа  $Al_2Cl_6(ROH)_n$ . При действии же избыточного  $AlCl_3$  и нагревании происходит выделение хлористого водорода и образуются продукты замещения, например  $Al_2Cl_4(OR)_2$ ; одновременно могут образоваться и простые эфиры (Mpretse) по схеме:



Тищенко,<sup>9</sup> изучая действие амальгамированного алюминия на спирты, выделил целый ряд алкоголятов типа  $Al(OR)_3$ . При этом алкоголяты третичных спиртов оказались очень нестойкими — они легко разлагались при нагревании на исходный спирт и олефин.

Для выяснения механизма изучаемой мною конденсации проведены отдельные опыты с третичными спиртами в присутствии  $AlCl_3$ . При этом оказалось, что вначале, при недо-

<sup>1</sup> Ber. 6, 224.

<sup>2</sup> Ber. 14, (1842); 15, 150.

<sup>3</sup> Ber. 15, 1066.

<sup>4</sup> Bl. [3], 19, 67.

<sup>5</sup> Cbl. I, 354 (1930).

<sup>6</sup> J. Am. Soc. 38, 2527; 40, 785; 46, 2775; 48, 1953; 49, 1365; 53, 2379; 54, 1506.

<sup>7</sup> Bl. [3], 25, 55.

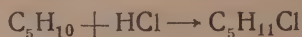
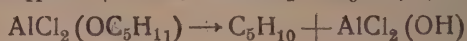
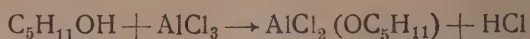
<sup>8</sup> Cbl. II, 1691 (1931).

<sup>9</sup> Ж. Р. Х. О. 31, 694, 784.



статке  $\text{AlCl}_3$ , образуются описанные выше продукты присоединения; в дальнейшем, однако, при избытке  $\text{AlCl}_3$  и нагревании, реакция идет иначе, чем указывают *Perrier* и *Ponget* и *Mpetse*, которые изучали эту реакцию главным образом в первичных алифатических спиртах.

В результате взаимодействия третичных спиртов с  $\text{AlCl}_3$  мною выделены соответствующие олефины и галоидалкиды. При реакции с амиленгидратом получен триметилэтилен и третичный амилхлорид. При реакции с триметилкарбинолом получен исключительно третичный бутилхлорид. Очевидно, реакция между третичными спиртами и  $\text{AlCl}_3$  идет по следующей схеме:



Такая схема хорошо объясняет конденсацию спиртов с ароматическими углеводородами. Действительно мы имеем после первой фазы конденсации галоидалкид олефин, некоторый избыток  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{HCl}$ ; следовательно, налицо с одной стороны в компоненты обычной реакции Фриделя и Крафтса, с другой — компоненты хорошо известной конденсации олефинов с ароматическими углеводородами. К побочным продуктам реакции образуются в небольшом количестве высококипящие вещества — очевидно, диалкилированные гомологи бензола и толуола. В результате проведенных опытов нами получены, с выходами 50—70% теории, следующие углеводороды; трет. амилбензол, трет. амилтолуол, трет. бутилбензол, трет. бутилтолуол и изопропилбензол.

Изучение реакции продолжается.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Амиленгидрат и хлористый алюминий

1. Опыт велся в колбе Кляйзена, соединенной с прямым холодильником. К 2 г амиленгидрата постепенно добавлено 12 г  $\text{AlCl}_3$ . Первые порции хлористого алюминия спокойно растворяются. Затем начинается вскипание смеси, выделение хлористого водорода, одновременно перегоняется бесцветная жидкость при 35—40°. Реакция закончена осторожным нагреванием. Всего перегналось 28  $\text{см}^3$ , из которых после промывания водой, сушки и дефлегмирования выделены следующие фракции: I 35—80° 6  $\text{см}^3$ ; II 83—85° 15  $\text{см}^3$ ; III (остаток) 3  $\text{см}^3$ .

2. Опыт повторен в колбе с обратным холодильником.  $\text{AlCl}_3$  вводился при температуре не выше 10°. Смесь для окончания реакции нагревалась на водяной бане и затем разложена ледяной водой. В результате выделены те же фракции. Преимущественно преобладает фракция 83—85°. В результате нескольких опытов по дефлегмированию получены две индивидуальные фракции.

I. 35—40°. По т. кип. триметилэтилен. Получен нитрозохлорид<sup>10</sup> с т. пл. 68—69°.

0,1835 г вещ.: 16,73  $\text{см}^3$   $\text{N}_2$  (730 мм, 25°)  
0,1626 „ „ : 15,40 „ „ (730 „ 25°)

II. 83—85°. По т. кип. третичн. амилхлорид.

Анализ по Кариусу  
0,2286 г вещ.: 0,3050 г  $\text{AgCl}$   
0,3190 „ „ : 0,4270 „ „  
Вычислено %: Cl 33,27  
Найдено %: „ 33,01; 33,08

<sup>10</sup> Wallach, Ann. 245, 246.

## Триметилкарбинол и хлористый алюминий

1. Опыт велся в колбе Кляйзена с термометром и капельной воронкой. Весь  $\text{AlCl}_3$  находился в колбе. Для улавливания бутилена холодильник соединялся с двумя охлаждаемыми дрекселями с хлороформенным раствором брома. В реакцию взято: 16 г триметилкарбинола и 9 г  $\text{AlCl}_3$ . Реакция идет сразу при прибавлении первых капель спирта. Температура в колбе поднимается; начинается отгонка ( $40-60^\circ$ ) бесцветной жидкости. Реакция заканчивается нагреванием на водяной бане. В результате выделены фракции: I  $30-49^\circ$  3  $\text{см}^3$ ; II  $49-51^\circ$  12  $\text{см}^3$ .

2. Опыт повторен в колбе с обратным холодильником. Результат тот же. Фракция  $49-51^\circ$  по т. кип. третичн. бутилхлорид.

Анализ по Кариусу  
 0,1980 г вещ.: 0,3052 г  $\text{AgCl}$   
 0,2132 " " : 0,3299 " "  
 Вычислено  $\%$ : Cl 38,31  
 Найдено  $\%$ : Cl 38,13; 38,18

## Конденсация амиленгидрата с бензолом

В реакцию взято: амиленгидрата 22 г, бензола 90  $\text{см}^3$ ,  $\text{AlCl}_3$  16 г. Хлористый алюминий прибавляется порциями в раствор амиленгидрата в бензоле, находящийся в колбе с обратным холодильником. Вначале реакция не идет;  $\text{AlCl}_3$  растворяется, смесь густеет, делается желеобразной. После прибавления 10 г  $\text{AlCl}_3$  смесь разогревается, делается жидкой, начинается обильное выделение хлористого одорода. Для окончания реакции колба нагревалась полчаса на водяной бане. После разложения водой, промывания, сушки и дефлегмирования собраны следующие фракции:

I  $78-90^\circ$  60  $\text{см}^3$ ; II  $110-180^\circ$  8  $\text{см}^3$ ; III  $180-210^\circ$  20  $\text{см}^3$  (16 г); IV  $235-40^\circ$  5  $\text{см}^3$ . Из третьей фракции разгонкой над натрием выделен трет. амилбензол т. кип.  $189-191^\circ$ .

0,2325 г вещ.: 0,7590 г  $\text{CO}_2$ ; 0,2281 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,2250 " " : 0,7352 " " ; 0,2219 " "  
 Вычислено  $\%$ : C 89,19; H 10,81  
 Найдено  $\%$ : C 89,03; 89,12; H 10,90; 10,96

## Конденсация амиленгидрата с толуолом

В реакцию взято: амиленгидрата 22 г, толуола 100  $\text{см}^3$ ,  $\text{AlCl}_3$  12 г. Для начала реакции необходимо слабое нагревание. По прибавлении всего  $\text{AlCl}_3$  смесь нагревалась 2 часа на водяной бане. Выделены следующие фракции: I  $110-150^\circ$  60  $\text{см}^3$ ; II  $180-206^\circ$  4  $\text{см}^3$ ; III  $207-210^\circ$  20  $\text{см}^3$  (16 г). Из третьей фракции перегонкой над натрием получен трет. амилтолуол с т. кип.  $208-210^\circ$ .

0,2182 г вещ.: 0,7102 г  $\text{CO}_2$ ; 0,2201 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,2246 " " : 0,7311 " " ; 0,2276 " "  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ . Вычислено  $\%$ : C 88,88; H 11,12  
 Найдено  $\%$ : " 88,75; 88,79; " 11,21; 11,26

## Конденсация триметилкарбинола с бензолом

В реакцию взято: триметилкарбинола 25 г, бензола 80  $\text{см}^3$ ,  $\text{AlCl}_3$  25 г. Получены следующие фракции: I  $78-80^\circ$  35  $\text{см}^3$ ; II  $100-159^\circ$  15  $\text{см}^3$ ; III  $160-170^\circ$   $\text{см}^3$ . Выделенный из третьей фракции трет. бутилбензол имел т. кип.  $165-167^\circ$ .

0,2060 г вещ.: 0,6747 г  $\text{CO}_2$ ; 0,1865 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,2231 " " : 0,7314 " " ; 0,2116 " "  
 Вычислено  $\%$ : C 89,55; H 10,45  
 Найдено  $\%$ : " 89,35; 89,42; " 10,60; 10,54



## Конденсация триметилкарбинола с толуолом

В реакцию взято: триметилкарбинола 25 г, толуола 75 см<sup>3</sup>, AlCl<sub>3</sub> 25 г. Получены следующие фракции: I 105—120° 49 см<sup>3</sup>; II 120—180° 9 см<sup>3</sup>; III 184—193° 35 см<sup>3</sup> (28 г). Из третьей фракции выделен трет. бутилтолуол с т. кип. 185—188°.

0,2130 г вещ.: 0,6955 г CO<sub>2</sub>; 0,2084 г H<sub>2</sub>O  
 0,2057 " : 0,6721 " ; 0,1998 "  
 Вычислено %: C 89,19; H 10,81  
 Найдено %: . 89,06; 89,12; . 10,87; 10,79

Для установления положения третичной бутильной группы в ядре было проведено нитрование по Ваг'у;<sup>11</sup> только мета-бутилтолуол при этом дает тринитропроизводное. В результате нитрования действительно получен тринитро-трет.-бутилтолуол (мускус Ваг) с т. пл. 96—97°.

0,1832 г вещ.; 24,84 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (723 мм, 25°)  
 0,1960 " ; 26,64 " (723 мм, 25°)  
 Вычислено %: N 14,84  
 Найдено %: . 14,75; 14,79

## Конденсация изопропилового спирта с бензолом

1. Опыт проведен с эквимолекулярными количествами спирта и хлористого алюминия. В результате углеводородной фракции не получено.

2. Взято: изопропилового спирта 30 г, бензола 50 см<sup>3</sup>, AlCl<sub>3</sub>—35 г. Вначале реакция идет как обычно, но при прибавлении последних порций AlCl<sub>3</sub> начинается бурное вспенивание, смесь делается жидкой, затем вновь застывает в желтую массу, от которой отделяется бесцветная жидкость. В результате выделены следующие фракции: I 70—100° 15 см<sup>3</sup>; II 140—200° 45 см<sup>3</sup>. Из второй фракции выделен изопропилбензол с т. кип. 151—155°.

Поступило в Редакцию  
 5 ноября 1933 г.

<sup>11</sup> Ber. 24, 2833; см. также Bialoborzecki, Ber. 30, 1733; Коновалов, Ж. Р. Х. О. 196

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕДИ

О. К. Кудра

Всеукраинская академия наук. Институт химии

## Вступ л е н и е

При исследовании причин, влияющих на рост и образование дендритов при электролизе водных растворов сернокислого кадмия, производимом автором в 1932 г., из основных вопросов был подбор формы катода. Обычная форма, в виде прямоугольной пластинки, не подходила в виду неравномерного распределения на при электролизе плотности тока, очень сильно влияющей на образование дендритов. Наибольшая плотность тока приходится, как известно, на углы пластинки, на будет тем больше, чем острее углы. А так как технически почти невозможно сделать электроды с одинаково острыми углами и краями, то и сравнимые результаты в ряде ванн, при работе с такими электродами, получить невозможно. В связи с этим пришлось остановиться на цилиндрической, с закруглением на конце, форме катодов, дающей более равномерную плотность тока по всей поверхности электрода, особенно при соответствующем положении и форме анода.

При электролизе растворов слабых концентраций, с описанными электродами, было замечено, при больших плотностях тока, выделение металлического кадмия происходило в виде черной, рыхлой массы. Явление образования губчатых, серых или черных осадков при электролизе слабых растворов солей многих металлов, при больших плотностях тока, известно давно и не являлось неожиданностью, но весьма интересным был тот факт, что появление черни наступало не сразу, а через несколько секунд после включения тока. В продолжение же этих нескольких секунд выделялся блестящий, блестящий слой металла, после чего катод вдруг весь чернел. Момент прекращения выделения катода совпадал почти полностью с изменением вольтажа на клеммах ванны. Это изменение наступало тоже в один момент. При этом стрелка вольтметра описывала резкий скачок на несколько десятых вольт. Время до появления черни изменялось с изменением плотности тока, причем для определенной плотности тока было постоянной величиной для данной концентрации.

Предварительные опыты с солями меди, цинка, серебра и некоторых других металлов показали, что и они дают аналогичный эффект. Это привело к мысли детально изучить наблюдаемое явление, с целью применения его, в первую очередь, для быстрых количественных определений, для чего, главным образом, было предпринято настоящее исследование.

## Методика и препараты

Работа была проведена с растворами солей меди. Препараты брались химически чистые для анализа. Отдельно исследовалось влияние примесей. Кроме того были проделаны контрольные опыты с Кальбаумовским  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  „Zur Analyse mit Natriumsulfat“.



Методика работы довольно проста. В химический стаканчик емкостью в 100 наливался испытуемый раствор. В раствор почти посреди стакана погружалась платиновая в 1,5 мм диаметром проволока, служившая катодом. Анод медный, кольцевой или в виде рамы (см. рис. 1) находился у стенок стакана, окружая катод со всех сторон и создавая, таким образом, условия для равномерной плотности тока по всей длине последнего.

Если брать анод в виде стержня или даже пластинки, то, будучи погруженным только с одной стороны катода, а не в обхват, он может быть причиной неодинаковой плотности тока на катоде, особенно если последний имеет боль-

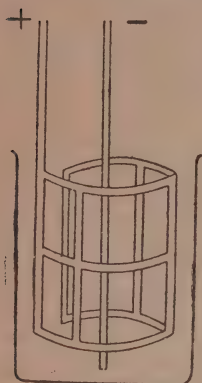


Рис. 1.

диаметр. В опытах, произведенных при таком расположении анода, чернь появлялась только со стороны, обращенной к аноду, что свидетельствует о большей плотности тока с этой и меньшей с обратной стороны. Катоды малого диаметра 1—2 мм обильно покрываются чернью со всех сторон, даже при таком расположении, что говорит за сравнительно равномерную плотность тока; однако и в таких случаях описанная конструкция анода больше гарантирует равномерность плотности тока. Соединения и расположения приборов была такова, что переключателем можно было менять в ванне направление тока, давая возможность анодно растворять выделенный на катоде металл, не вынимая электродов, производить ряд измерений. В амперметре и вольтметре при этом направление тока не менялось. Реостатом регулировалась сила, а следовательно, и плотность тока на катоде, так как последний был погружен на постоянную глубину в электролит. По включении тока наблюдалось за выделением металла, регистрировался довольно резкий момент изменения цвета катода секундомером, после чего включением обратного тока переводился в раствор выделенный на катоде металл и опыт повторялся или в прежних или в измененных условиях. Стакан помещался в небольшой термостат для поддержания постоянной температуры.

### Предварительное выяснение условий, влияющих на эффект

Первые опыты имели целью выяснить влияние анодной плотности и связанного с ней изменения вольтажа на клеммах ванны. Производилось это погружением анода на разную глубину. При этом, при одинаковой силе тока нужно было бы менять вольтаж на клеммах. Табл. 1 показывает, что время  $\tau$  до момента изменения цвета осадка остается без перемен.

В следующих опытах менялся материал и размер анода. Табл. 2 показывает, что и тут время  $\tau$  остается постоянным.

Другие металлы для анода не брались, так как анодное растворение их могло загрязнить раствор.

Проверялось еще — не влияет ли на эффект абсолютная величина поверхности катода. Опыты с катодами разного диаметра ( $d = 1,5$  мм и  $d = 6$  мм), погруженными на одинаковую глубину в раствор, давали одинаковые результаты при одинаковых плотностях тока, а это означает, что абсолютная величина поверхности катода не оказывает влияния. Не влияет также и время стояния электролита. Исследуется ли свежий раствор сразу после приготовления или простоявший несколько дней — результаты получаются одинаковыми. Оказывает влияние на эффект концентрация раствора, плотность тока на катоде и температура. С повышением температуры время до появления

ТАБЛИЦА 1

№	Ампераж	Вольтаж на клеммах	Время, секун
1	0,258	6,48	1,
2	0,258	9,75	1,
3	0,258	15	1,

рни<sup>1</sup> увеличивается. Перемешивание раствора во время электролиза тоже увеличивает время до момента появления черни. При сильном помешивании можно даже все не получать черни, а выделять гладкий металл при плотностях тока, соот-

ТАБЛИЦА 2

№	Материал анода	Размеры	Ампераж	Время сек.
1	Платинов. проволока	$d = 1,5 \text{ мм}; l = 50 \text{ мм}$	0,13	5
2	Медный стержень	$d = 6 \text{ мм}; l = 15 \text{ мм}$	0,13	5
3	Медная пластинка	$40 \times 20 \text{ мм}$	0,13	5

ствующих выделению губчатого черного металла. При этих же плотностях можно получить гладкий, плотный осадок также и другим способом. Если, до- тим, до появления черни необходимо  $\tau$  секунд, то, включая ток на время  $\tau$  больше, допустим ( $\tau - 2$ ) секунды, и затем выключая на секунд 10 и включая ва на ( $\tau - 2$ ) секунды, затем опять выключая и т. д., можно выделить значи- ный слой гладкого металла.

### Опыты с растворами серноокислой меди

По выяснении условий, влияющих или не влияющих на наблюдаемый эффект, исследован ряд растворов серноокислой меди для выяснения возможности выделения концентраций в зависимости от плотности тока и времени до появле- черни. Температура как фактор, влияющий на эффект, держалась для всех тов постоянной,  $10^\circ$ . Катод — платиновая проволока в 1,5 мм диаметром — ужался во всех опытах на 45 мм в раствор. Поверхность его, таким образом, а 212 мм<sup>2</sup>. Полученные данные собраны в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

$C \text{ г}$ в 100 см <sup>3</sup>	Сила тока mA	Плотн. тока $\sigma$	Время $\tau$ сек.	№	$C \text{ г}$ в 100 см <sup>3</sup>	Сила тока mA	Плотн. тока $\sigma$	Время $\tau$ сек.
3,98	78	0,368	9,2	21	10,02	184	0,848	6,0
3,98	82	0,387	8,0	22	10,02	199	0,939	5,1
3,98	85	0,401	7,3	23	10,02	206	0,972	5,0
3,98	95	0,448	6,0	24	10,02	212	1,000	4,9
3,98	145	0,684	2,4	25	10,02	220	1,040	4,2
3,98	175	0,826	1,8	26	10,02	238	1,123	3,6
6,00	90	0,425	10,3	27	10,07	163	0,769	8,1
6,00	130	0,613	5,0	28	10,07	185	0,873	6,4
6,00	150	0,700	3,8	29	10,07	223	1,050	4,3
7,99	94	0,443	15,8	30	10,07	267	1,260	3,2
7,99	104	0,491	12,0	31	11,93	128	0,604	20,2
7,99	109	0,514	11,0	32	11,93	138	0,651	18,2
7,99	119	0,561	9,6	33	11,93	151	0,712	14,8
7,99	130	0,613	7,8	34	11,93	156	0,736	13,3
7,99	147	0,693	6,0	35	11,93	190	0,896	8,5
7,99	172	0,811	4,3	36	11,93	208	0,981	7,4
10,02	138	0,651	10,6	37	11,93	230	1,085	6,2
10,02	143	0,675	9,9	38	11,93	252	1,190	4,7
10,02	164	0,774	7,4	39	11,93	305	1,440	3,3
10,02	176	0,830	7,0	40	11,93	426	2,010	1,6

<sup>1</sup> Рыхлый, губчатый осадок меди фактически имеет не черный, а темнокоричневый но при наблюдении в растворе он кажется черным.



Уже при внимательном рассмотрении таблицы легко установить, что с одной стороны время до появления черни  $\tau$  в пределах одной концентрации тем больше, чем меньше плотность тока  $\sigma$ , с другой стороны, при приблизительно одинаковых плотностях, наблюдается постоянный рост величины  $\tau$  с концентрацией  $C$ , причем и получение примерно одинаковых  $\tau$  требует повышения плотности тока с повышением концентрации. Значительно яснее, однако, получается картина построения по полученным данным диаграммы (см. рис. 2). По оси абсцисс отложены значения плотности тока  $\sigma$  в миллиамперах на квадратный миллиметр, по оси ординат — время  $\tau$  в секундах. Все точки, как видно из рис., укладываются в ряд плавных кривых, напоминающих по виду равносторонние гиперболы. Каждой из исследованных концентраций соответствует определенная кривая на графике. Чем больше концентрация, тем выше лежит соответствующая ей кривая. Средним между двумя данными концентрациями отвечает также среднее место между кривыми, характеризующими данные концентрации.

Таким образом, по заранее составленным графикам можно было бы определять концентрации испытуемых растворов. Достаточно определить время  $\tau$  для известной плотности  $\sigma$  и найти на графике точку, соответствующую найденным величинам.

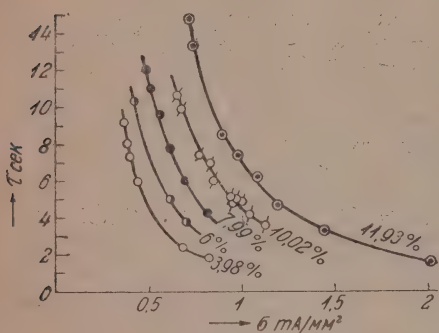


Рис. 2.

Ее место между линиями, относящимися к известным концентрациям, определит концентрацию испытуемого раствора. Если, допустим, точка попадает как раз посередине между кривыми 6 и 8%, то значит мы имеем 7% раствора. График можно разбить и на десятые доли процентов и, таким образом, повысить точность измерений. Кроме того, можно сделать несколько определений при разных значениях  $\sigma$  и  $\tau$  и взять среднее значение. Однако составить ряд графиков с точным масштабом непосредственно из экспериментальных данных потребовало бы исследования большого количества растворов в пределах широких концентраций, поэтому значительно было бы найти те закономерности, которыми изменяется расположение кривых.

того чтобы по полученным экспериментальным данным из нескольких концентраций растительных констант можно было бы составить диаграммы, высчитав положение точек по соответствующим формулам. К этому главным образом и сводилось дальнейшее исследование в этой области.

Как уже упоминалось, характер кривых напоминает равносторонние гиперболы. Однако произведение  $\sigma\tau$  в пределах определенной концентрации не является постоянным, как это должно быть для гипербол. Оно растет с увеличением времени. Таким образом здесь имеет место более сложная зависимость. Если допустить, что гладкий металл выделяется на катоде до тех пор, пока концентрация  $C$  катодного раствора не снизится до какой-то строго определенной величины  $C_0$ , при которой уже начинает выделяться рыхлый металл (чернь), с другой стороны, что при определенном токе выделяются сразу только близлежащие к электроду ионы и притом расстояние не дальше определенного расстояния  $h$ , то очевидно количество выделившегося гладкого металла на элементе поверхности  $q$  будет  $(C - C_0)qh$ , и это количество должно по 1-му закону Фарадея равняться  $Kq\tau$ , где  $K$  — фактор пропорциональности. Полученное выражение:

$$(C - C_0)qh = Kq\tau$$

или

$$(C - C_0)h = K\tau$$

указывает, что для постоянной концентрации  $C$ , с увеличением плотности тока  $\sigma$  на катоде, время  $\tau$  должно уменьшаться, и так как количество ионов, которые должны

выделены из каждого элемента объема  $qh$  для доведения концентрации до  $C_0$ , янно, то и  $\sigma$  должно быть постоянно, т. е. уравнение должно иметь вид  $\sigma = C_0$ . Однако по мере увеличения  $\tau$  при уменьшении плотности тока в силу диффузии проникает к катоду часть ионов, находившихся за пределами зоны выделения, определяемой величиной  $h$ ; причем количество их будет тем больше, чем больше будет  $\tau$ . С другой стороны и сама величина  $h$  очевидно не может быть постоянной, и уравнение поэтому принимает более сложный вид. Все же на время оставить отклонения и принять полученное уравнение

$$(C - C_0)h = K\sigma\tau,$$

пределах одной концентрации  $\sigma$  должно быть постоянным и значит

$$\lg \sigma + \lg \tau = \text{const},$$

логарифмы полученных значений  $\sigma$  и  $\tau$  должны укладываться в прямую с наклоном в  $45^\circ$ .

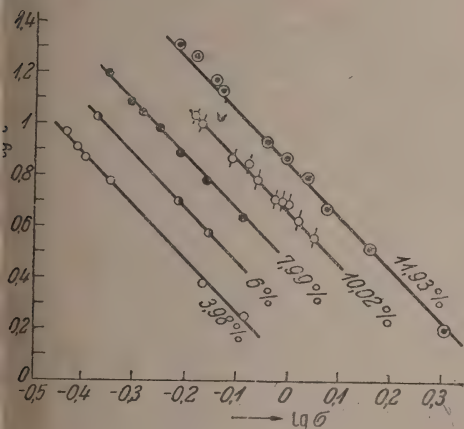


Рис. 3.

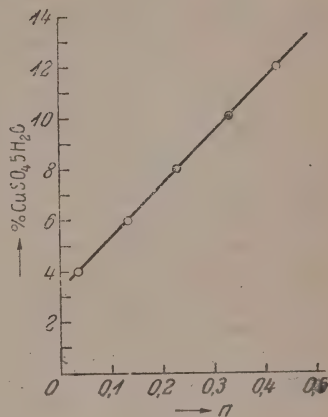


Рис. 4.

Какова же действительная зависимость между логарифмами найденных величин. Логарифмическая диаграмма (рис. 3) устанавливает вполне ясную прямолинейную зависимость  $\lg \sigma$  и  $\lg \tau$ , хотя угол наклона иной, и поэтому в уравнение необходимо ввести коэффициент при одном из переменных, что приведет к уравнению вида:

$$\lg \sigma = m \lg \tau + n.$$

Как на графике линии, относящиеся к разным концентрациям, имеют одинаковый наклон, т. е. одинаковый коэффициент  $m$ , то очевидно лишь величина  $n$ , свой член, должен характеризовать концентрации растворов. С целью проверки предположения и определения характера зависимости величин  $C$  и  $n$  был построен новый график (см. рис. 4), устанавливающий прямолинейную зависимость между этими величинами. Таким образом, приведенные данные вполне разрешают задачу, поставленную в основу данного исследования. Если

$$C = an + b,$$

то как

$$n = \lg \sigma - m \lg \tau$$

$$C = a(\lg \sigma - m \lg \tau) + b = a \lg \sigma - am \lg \tau + b.$$

Словом, зависимости концентрации от найденных величин  $\sigma$  и  $\tau$  можно вывести такую простую форму:

$$C = \alpha \lg \sigma + \beta \lg \tau + \gamma,$$



где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — постоянные величины, могущие быть определенными из 3 уравнений по экспериментальным данным.

Таким образом, можно с одной стороны производить вычисления концентраций испытуемых растворов непосредственно по формуле, с другой стороны — по графику ход кривых для разных концентраций на рабочей  $\sigma\tau$ -диаграмме и пользоваться последней для быстрых количественных определений. Удобство того или другого способа может диктоваться местными условиями. Наличие массовых однообразных

ТАБЛИЦА 4

№	C % фактич.	C % высчитанное	% ошибка
1	3,98	4,06	2
2	6,00	6,02	0,3
3	7,99	7,98	0,12
4	10,02	10,06	0,4
5	11,93	11,92	0,09

анализов, допустим в условиях фабрично-заводского контроля, дает имущество графическому методу. небольшим же количество анализов можно прибегать к расчетам по формуле. Во всяком случае и тот и другой метод отнимет ничтожно малое время по сравнению с обычными литическими определениями. Для проверки правильности выведенной формулы были сделаны расчеты концентраций исследованных растворов, содержащих  $\text{CuSO}_4$  в которых было известно. Постоянные  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  определялись по данным диаграммы ( $\lg \sigma \cdot \lg \tau$ ). Если вести расчет на процентное содержание (вещества) колич. граммов в 100  $\text{cm}^3$ , то  $\alpha = 2,05$ ,  $\beta = 9,93$  и  $\gamma = 3,49$ . В табл. 4 сопоставлены полученные результаты с истинными концентрациями.

Собранные числа вполне подтверждают правильность формулы.

#### Опыты с другими соединениями меди

Из других солей были испытаны  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$  и аммиачный комплекс. Слишком малая растворимость соединений органических кислот ограничила количество объектов. Но и из испытанных соединений не все дали положительные результаты. Интенсивная, темносиняя окраска аммиачного комплекса ме-

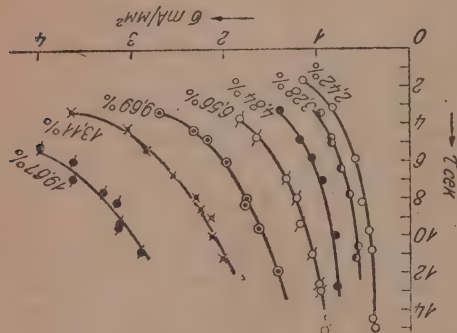


ТАБЛИЦА 5

С г в 100 см <sup>3</sup>	Сила тока mA	Пл. тока г	Время τ	lg σ	lg τ
2,42	85	0,401	15,0	— 0,3969	1,1761
2,42	87	0,410	14,5	— 0,3868	1,1614
2,42	90	0,425	10,8	— 0,3721	1,0334
2,42	95	0,448	9,8	— 0,3486	0,9912
2,42	112	0,528	8,2	— 0,2771	0,9138
2,42	127	0,599	5,9	— 0,2225	0,7709
2,42	178	0,840	3,1	— 0,0759	0,4914
2,42	241	1,140	1,7	0,0557	0,2304
3,28	101	0,476	17,9	— 0,3220	1,2529
3,28	121	0,571	10,6	— 0,2435	1,0253
3,28	126	0,593	11,2	— 0,2269	1,0492
3,28	136	0,655	7,8	— 0,1828	0,8921
3,28	158	0,745	6,4	— 0,1276	0,8062
3,28	179	0,845	4,9	— 0,0734	0,6902
3,28	182	0,859	5,0	— 0,0662	0,6990
3,28	205	0,967	3,4	— 0,0145	0,5315
4,84	129	0,609	22,4	— 0,2157	1,3502
4,84	141	0,665	16,1	— 0,1771	1,2068
4,84	168	0,793	12,8	— 0,1010	1,1072
4,84	170	0,802	10,0	— 0,0959	1,0000
4,84	201	0,948	7,0	0,0231	0,8451
4,84	222	1,050	5,8	0,0201	0,7634
4,84	253	1,190	4,8	0,0768	0,6812
4,84	296	1,400	3,2	0,1450	0,5051
6,56	180	0,849	19,2	— 0,0710	1,2833
6,56	198	0,934	15,1	— 0,0296	1,1790
6,56	208	0,981	12,6	— 0,0082	1,1004
6,56	208	0,981	13,0	— 0,0082	1,1139
6,56	223	1,050	11,0	0,0220	1,0414
6,56	252	1,190	9,4	0,0751	0,9731
6,56	261	1,230	8,0	0,0903	0,9031
6,56	281	1,325	6,9	0,1224	0,8388
6,56	347	1,640	4,7	0,2140	0,6721
6,56	387	1,825	3,7	0,2614	0,5682
9,69	301	1,420	11,9	0,1523	1,0755
9,69	347	1,630	9,6	0,2140	0,9823
9,69	375	1,770	8,0	0,2477	0,9031
9,69	378	1,780	8,3	0,2512	0,9191
9,69	418	1,970	6,0	0,2949	0,7782
9,69	452	2,180	4,8	0,3288	0,6812
9,69	493	2,325	4,4	0,3665	0,6435
9,69	510	2,690	3,3	0,4296	0,5185
13,11	427	2,010	11,2	0,3041	1,0492
13,11	449	2,120	10,0	0,3259	1,0000
13,11	454	2,140	9,0	0,3308	0,9542
13,11	477	2,250	8,6	0,3522	0,9345
13,11	488	2,300	8,0	0,3621	0,9031
13,11	540	2,550	8,7	0,4061	0,8261
13,11	599	2,830	5,4	0,4511	0,7324
13,11	642	3,030	4,2	0,4812	0,6232
13,11	767	3,620	3,3	0,5585	0,5185
19,67	615	2,900	10,8	0,4626	1,0334
19,67	663	3,130	9,3	0,4952	0,9685
19,67	665	3,140	9,5	0,4965	0,9777
19,67	669	3,160	8,2	0,4991	0,9138
19,67	705	3,300	7,6	0,5219	0,8808
19,67	770	3,630	6,9	0,5602	0,8388
19,67	770	3,630	6,0	0,5602	0,7782
19,67	843	3,980	5,2	0,5995	0,7160
19,67	1180	5,570	3,0	0,7456	0,4771



получить блестящий слой, при самой ничтожной силе тока. Двухлористая медь и нитрат давали эффект, аналогичный сульфату. Хорошая растворимость этих солей позволила исследовать их значительно шире в смысле пределов концентраций. Хлористая медь, например, от 2 до 20%, а азотнокислая даже до 30%. При последней концентрации давала значительные отклонения от приведенных формул, однако сам факт получения губчатых осадков из концентрированных, почти насыщенных растворов, является небезынтересным. В табл. 5 собраны результаты исследования  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

ТАБЛИЦА 6

№	C % фактич.	C % высчитанное	% ошибка
1	2,42	2,49	2,89
2	3,28	3,27	0,3
3	4,84	4,69	3,1
4	6,56	6,53	0,46
5	9,69	9,47	2,32
6	13,11	12,97	1,07
7	19,67	19,25	2,18

зависимость  $\tau$  от  $\sigma$  дает ряд кривых, каждая из которых, как и в предыдущем случае, относится к определенной концентрации (см. рис. 5).

Что касается логарифмической диаграммы, то и здесь имеется полная аналогия с диаграммой для  $\text{CuSO}_4$ ; причем наклон прямых такой же, как и в предыдущем случае (см. рис. 6).

Однако зависимость свободного члена  $n$  в формуле  $\lg \sigma = m \lg \tau + n$  от концентрации раствора не прямолинейна, как в случае сульфата. Приведенный график (см. рис. 7) показывает, что если брать концентрации до 7%, то линия близка к прямой; при более концентрированных растворах получается резкий подъем линии. Если откладывать по оси ординат не концентрации  $C$ , а  $\lg C$ , то получается прямолинейная зависимость даже в больших интервалах концентраций. Следовательно, для того чтобы формула охватила все концентрации, необходимо вместо концентраций  $C$  значения их логарифмов:

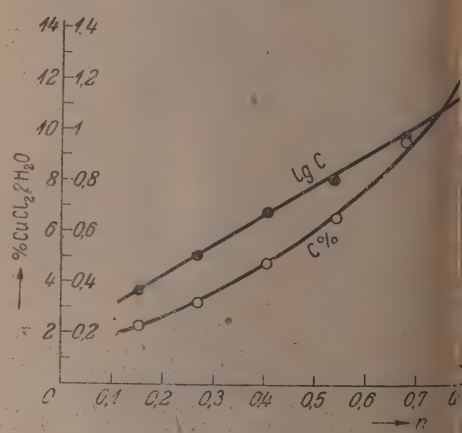


Рис. 7.

$$\lg C = \alpha \lg \sigma + \beta \lg \tau + \gamma.$$

Определив коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  из графика аналогично предыдущему, подставив их значения ( $\alpha = 1$ ,  $\beta = 0,526$ ;  $\gamma = 0,2316$ ) в формулу, можно рассчитать концентрации исследованных растворов  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В табл. 6 сделаны сопоставления концентраций, высчитанных по формуле, с истинными.

Как видно из табл. 6, результаты получаются довольно удовлетворительными.

Большой числовой материал получен при исследовании растворов азотнокислой меди, не приводится из соображений экономии места. Данные принципиально не отличаются от предыдущих.

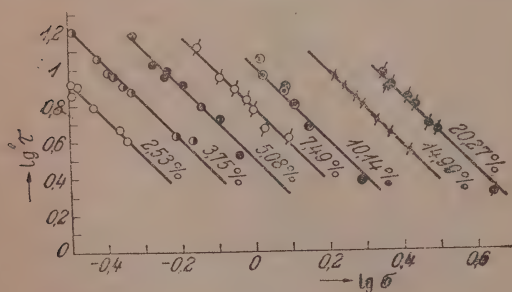


Рис. 8.

Подобно тому, как и в случае  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CuCl}_2$  зависимость между  $\sigma$  и  $\tau$  напоминает вид равносторонних гипербол. Зависимость между логарифмами указанных величин тоже прямолинейна; причем наклон линий такой же, как и в случае растворов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CuCl}_2$  (см. рис. 8).

### Влияние примесей

Для выяснения влияния примесей на эффект был проделан ряд опытов с добавками как электролитов, так и неэлектролитов. Опыты имели чисто качественный характер. Добавлялись такие соединения:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ , уксуснокислый натр, спирт, сахар, уксусная кислота, пикриновая кислота, йод, анилин и желатина. Как правило, большинство примесей влияет таким образом, что при неизменной плотности тока время  $\tau$  уменьшается; причем это влияние тем больше, чем концентрированнее раствор медной соли и чем больше количество примесей. Слабые растворы менее чувствительны к добавкам. Уксусная кислота, фенол и желатина не влияют даже в концентрированных растворах. Влияют также на время  $\tau$  аммиачные соли ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), однако, при электролизе без определенного времени  $\tau$  вместо черни на катоде выделяется осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Исследованных добавок лишь одна пикриновая кислота увеличивает время  $\tau$ .

### Заключение

Непосредственной целью настоящей работы было выяснение возможности применения нового электрохимического метода быстрого количественного анализа, основанного на установлении зависимости между плотностью тока при электролизе, концентрацией раствора и временем изменения цвета и характера катодного осадка. Введенный довольно значительный экспериментальный материал и его дальнейшая математическая обработка указывают на положительное разрешение поставленной задачи. Сравнительно большие отклонения отдельных определений сглаживаются при получении средних чисел из нескольких определений. Повышение точности количественного определения может быть осуществлено при устранении влияющих на эффект причин, которым в данном исследовании не было уделено достаточного внимания, так как главной целью, как уже отмечалось, было выяснение самой возможности применения метода. Полная неподвижность установки и постоянство температуры являются основными моментами, необходимыми для повышения точности. Объяснение причин вызывающих эффект, на котором основан сам метод, — является до накопления большего экспериментального материала. Выработка методов исследования отдельных объектов (сплавы, смеси и прочее) также не входит в задачи настоящего исследования и является продолжением работы в данной области. Основное преимущество данного метода — его быстрота определений. В наличии готовой установки, которая тоже не отличается большой сложностью, деление концентрации готового раствора без расчетов отнимает несколько минут. Расчеты тоже не отнимают много времени, однако из выведенных формул можно составить диаграмму, по которой можно определять концентрации сразу же по известным  $\sigma$  и  $\tau$  без расчетов, по графику. Из формулы:

$$\lg C = \alpha \lg \sigma + \beta \lg \tau + \gamma$$

$$\frac{\lg C - \gamma}{\alpha} = \lg \sigma + \frac{\beta}{\alpha} \lg \tau$$

$$\frac{\lg C}{\alpha} - \frac{\gamma}{\alpha} = \lg \sigma + \lg \tau^{\frac{\beta}{\alpha}}$$



Обозначив отношение постоянных величин  $\frac{\gamma}{\alpha}$  через  $\lg K$ , имеем

$$\lg C^{\frac{1}{\alpha}} + \lg K = \lg (\sigma \tau^{\frac{\beta}{\alpha}})$$

или

$$\lg (KC^{\frac{1}{\alpha}}) = \lg (\sigma \tau^{\frac{\beta}{\alpha}});$$

откуда

$$KC^{\frac{1}{\alpha}} = \sigma \tau^{\frac{\beta}{\alpha}}$$

и

$$\sigma = KC^{\frac{1}{\alpha}} \tau^{\frac{\alpha}{\beta}}.$$

Для любой заданной концентрации величина  $KC^{\frac{1}{\alpha}}$  постоянна. Обозначив отдельных концентраций 1%, 2%, 3%, ..., n% эту величину через  $K_1, K_2, K_3, K_n$ , получаем

$$\sigma = K_1 \tau^{\frac{\alpha}{\beta}}; \quad \sigma = K_2 \tau^{\frac{\alpha}{\beta}}; \quad \dots; \quad \sigma = K_n \tau^{\frac{\alpha}{\beta}}.$$

Из этих формул, подставляя произвольные значения  $\tau$ , можно найти соответствующие им значения  $\sigma$  и построить ряд кривых, отвечающих определенным концентрациям. Полученной таким образом  $\sigma\tau$  диаграммой можно пользоваться рабочим графиком для определений концентраций растворов чисто графически по плотности тока  $\sigma$  и времени  $\tau$  необходимом до изменения цвета катодного осадка.

Несомненно, разработка приведенного метода в смысле уточнения и применения к отдельным случаям потребует не мало труда и времени, однако быстрых определений и простота метода являются слишком заманчивыми. Помимо накопления опытных данных в этой области может пролить свет на теорию процессов и катодных процессов при электролизе и объяснить причины образования губчатых осадков.

### Выводы

1. Было замечено, что выделение губчатых черных металлических осадков при электролизе, при больших плотностях тока, при определенной форме катоды наступает не сразу, а через некоторое время  $\tau$ , измеряемое секундами и зависящее постоянным для данной концентрации раствора при постоянной плотности тока.

2. С целью выяснения возможности использования замеченного явления быстрых количественных определений растворов солей меди, были исследованы растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

3. Установлена математическая зависимость, связывающая концентрацию, плотность тока  $\sigma$  и время  $\tau$ , выраженная формулой

$$\lg C = \alpha \lg \sigma + \beta \lg \tau + \gamma.$$

Поступило в Редакцию  
15 декабря 1933 г.

## ОПЕЧАТКА

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
131	3 сверху	Е. И. Акумов	Е. И. Ахумов

Общая химия, т. V, вып. 1





## ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ РАЗДЕЛЬНОЙ И СОВМЕСТНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

Е. И. Акумов

Лаб-рия основной химии Гос. ин-та прикладной химии

Выяснение математической зависимости между составом и свойством в водных растворах является весьма интересным вопросом как в теоретическом, так и в прикладном отношении. Так, определение растворимости как функции температуры, молярный вес как свойство состава раствора, зависимость между раздельной и совместной растворимостью в тройной системе, изменение состава эвтонической системы с температурой и др. — вот ряд вопросов, которые имеют также самое прямое отношение и к практике.

Теория разбавленных или слабых растворов впервые дана в законченном виде Ван-Гоффом, который показал, что разбавленные растворы удовлетворяют общему уравнению термодинамики — уравнению состояния совершенного газа. Для концентрированных растворов выведенные закономерности оказались неприменимыми. Причиной этому является то обстоятельство, что все законы, полученные для идеальных растворов, относятся только к предельному случаю, когда справедливым является уравнение совершенного газа. Между тем, реальные растворы имеют закон состояния, закон действующих масс и пр.

Изучение реальных растворов привлекло весьма многих исследователей<sup>1, 2</sup>. Последние направления по выяснению математических закономерностей в теории растворов следующие:

1. Сохранение идеальной функции путем введения соответствующего коэффициента для исправления аргумента (активность компонентов по Льюису).
2. Исправление идеальной функции путем введения поправок, при сохранении аргумента (уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, закон действующих масс — Лаара и Лоренца и др.)
3. Введение совершенно новых функций, пользуясь новыми теориями и предположениями.
4. Выведение эмпирических закономерностей из экспериментальных данных и применения теории рядов, сглаживания кривых, способа наименьших квадратов и пр.

В настоящей работе мы сделаем попытку применения законов разбавленных растворов к растворам концентрированным и реальным, а именно — установить зависимость между раздельной и совместной растворимостью в тройной системе, рассматривая частным случаем закона действующих масс — правилом произведения растворимостей, путем сохранения функции и исправления аргумента<sup>3</sup>.

Пусть мы имеем в растворе мало растворимую соль, напр.  $\text{MeG}$ , находящуюся в равновесии с осадком. Растворенная соль считается нацело диссоциированной, т. е. в равновесии с осадком. Тогда можем написать уравнение равновесия:





Применяя закон действующих масс к данному случаю, будем иметь:

$$\frac{[\text{Me}^*][\text{G}']}{[\text{MeG}]} = C,$$

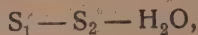
где  $C$  — константа равновесия.

Так как  $[\text{MeG}]$  есть при данной температуре величина постоянная, то мы окончательно положим:

$$[\text{Me}^*][\text{G}'] = K.$$

Величина  $K$  называется произведением растворимости.

Пусть мы имеем тройную систему:



где  $S_1$  и  $S_2$  — соли с одноосновными и одноименными анионами (для простоты рассуждения).

Введем следующие обозначения:

	Растворимость	В общем случае	$S_1$	$S_2$
1	Раздельная . . . . .	$L$	$L_1$	$L_2$
2	Совместная в эвтонической точке . . . . .	$l$	$l_1$	$l_2$
3	Совместная на ветвях $AE$ и $BE$ . . . . .	$\lambda$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
4	Произведение растворимости . . . . .	$K$	$K_1$	$K_2$

Далее, мы полагаем, что в растворе раздельных и совместных растворов степень диссоциации равна 1, т. е. считаем, что соли в растворах следуют правилу произведения растворимости (рис. 1).

Тогда имеем соотношения для произведения растворимости в случае раздельной растворимости:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для соли } S_1: \\ \text{для соли } S_2: \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 = L_1^2 \\ K_2 = L_2^2 \end{array}$$

В случае совместной растворимости в эвтонической точке будем иметь для величины произведения растворимости:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для соли } S_1: \\ \text{для соли } S_2: \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 = l_1(l_1 + l_2) \\ K_2 = l_2(l_1 + l_2) \end{array}$$

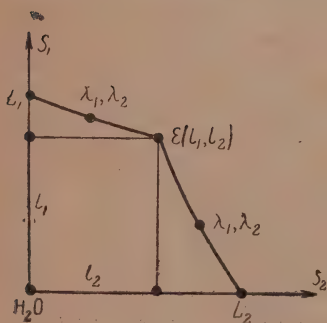


Рис. 1.

Аналогично для ветвей  $AB$  и  $BC$  имеем:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для соли } S_1: \\ \text{для соли } S_2: \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_1 = \lambda_1(\lambda_1 + \lambda_2) \\ K_2 = \lambda_2(\lambda_1 + \lambda_2) \end{array}$$

Из (4) получаем функции  $\lambda_1 = f(\lambda_2)$  и  $\lambda_2 = f(\lambda_1)$ :

$$\left. \begin{array}{l} \lambda_1 = \frac{K_2 - \lambda_2^2}{\lambda_2} \\ \lambda_2 = \frac{K_1 - \lambda_1^2}{\lambda_1} \end{array} \right\}$$

Таким образом ур-ния (4) и (5) дают возможность вычислить растворимость в точках изотермы  $ABC$ , зная только раздельную растворимость солей  $S_1$  и  $S_2$ . Перейдем к анализу данных уравнений.

Формулы (5) показывают функцию ветвей идеальной изотермы растворимости, границы между областью ненасыщенных и пересыщенных растворов, символизирующей путь изменения состава равновесного раствора при изменении одного компонента.

Представим ур-ние (5) в ином виде:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\lambda}_1 &= \frac{K_2}{\lambda_2} - \lambda_2 \\ \lambda_2 &= \frac{K_1}{\lambda_1} - \lambda_1 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Таким образом ур-ние состоит в правой части из двух элементов: во-первых, геометрически представляющая собой равнобочную гиперболу, отнесенную к осям; во-вторых, член  $-\lambda_2$ , символизирующий прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 2). Пользуясь таким разложением функции, легко строить ее по составляющим элементам, как разность между ординатами гипер-

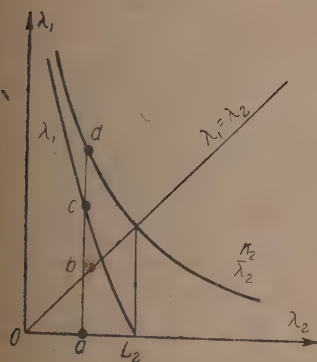


Рис. 2.

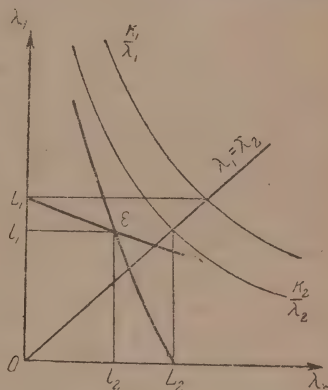


Рис. 3.

$ad$  и прямой линией  $ab$ , откладывая от точки  $d$  отрезок  $dc = ab$ :

$$ad - ab = ac.$$

Полученная функция напоминает гиперболу, но более спрямленную. Вид ее в идеальных изотермах растворимости.

Настоящая функция при значении  $\lambda_1 = 0$  пересекается с осью абсцисс. При этом значении точки пересечения может быть вычислено из первого ур-ния (6):

$$\frac{K_2}{\lambda_2} - \lambda_2 = 0,$$

$$K_2 = \lambda_2^2.$$

Действительно, эта точка соответствует раздельной растворимости  $\lambda_2$  в воде, предельному случаю, когда  $\lambda_2$  имеет максимум.

Сравнивая полученное с (2), находим, что в этом случае  $\lambda = L$ .

Ур-ние (6) для  $\lambda_1$  не дает возможности вычислить значение  $\lambda_1$  при  $\lambda_2 = 0$ , так функция при этом дает бесконечность.

Для того, чтобы определить значение функции  $\lambda_2 = f(\lambda_1)$ , необходимо прибегнуть к помощи второго ур-ния (6). При этом вышеприведенное рассуждение повторяется, и мы можем по вычисленным данным построить другую ветвь изотермы.



Проведем указанные построения на одном чертеже (рис. 3). Для этого построим две гиперболы, характеризующиеся величинами  $K_1$  и  $K_2$ , и прямую, проходящую через начало координат. Полученные две ветви кривых пересекаются в точке, представляющей собой эвтоническую точку, т. е. точку наименьшей упругости твора и максимальной суммарной растворимости.

В эвтонической точке значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  переходят, по условию, соответственно в  $l_1$  и  $l_2$ , и для них справедливы будут ур-ния (3).

Для нахождения  $l_1$  и  $l_2$  решаем совместно два ур-ния (3) относительно  $l_1$  и  $l_2$ . При этом получаем:

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= \frac{K_1}{\sqrt{K_1 + K_2}} \\ l_2 &= \frac{K_2}{\sqrt{K_1 + K_2}} \end{aligned} \right\}$$

Заменяя  $K_1$  и  $K_2$  из уравнения (2), находим:

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= \frac{L_1^2}{\sqrt{L_1^2 + L_2^2}} \\ l_2 &= \frac{L_2^2}{\sqrt{L_1^2 + L_2^2}} \end{aligned} \right\}$$

Из ур-ний (8) следует, что, зная раздельную растворимость солей  $S_1$ , можем вычислить растворимость солей в случае совместной растворимости, получить состав эвтонической точки в тройной системе  $S_1 - S_2 - H_2O$ .

Таким образом мы видим, что раздельная растворимость  $l_1$  и  $l_2$  за каждая совместно от  $L_1$  и  $L_2$ . Получается, что оказываются справедливыми следующие равенства:

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= f_1(L_1, L_2) \\ l_2 &= f_2(L_1, L_2) \end{aligned} \right\}$$

т. е. мы имеем функцию двух переменных.

Для графического изображения функций (9) требуются три координаты, три числа — триада чисел; для комплексного изображения ур-ний (9) можно пользоваться четырьмя числами — тетрадой чисел (рис. 4).

Координатный крест имеет четыре полуоси, которые обозначены буквами  $L_1$  и  $L_2$  — по оси ординат и  $l_1$  и  $l_2$  — по оси абсцисс. На полуосях отложены отрезки  $oa = L_1$ ,  $ob = L_2$ ,  $oc = l_1$  и  $od = l_2$ .

Таким образом, ур-ния (8) могут быть представлены: для  $l_1$  — в полуосях  $L_1 l_1 L_2$ ; для  $l_2$  — в полуосях  $L_1 l_2 L_2$ . По положенным на полуосях отрезкам могут быть фиксированы на плоскости точки  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ , представляющие собой соответственно функции  $l$  от  $L$ :

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= f(L_1) = \alpha \\ l_1 &= f(L_2) = \beta \\ l_2 &= f(L_2) = \gamma \\ l_2 &= f(L_1) = \delta \end{aligned} \right\}$$

Итак, соотношения между  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $l_1$  и  $l_2$  при данной температуре определены прямоугольником — тетрадой  $\alpha\beta\gamma\delta$ . При другой температуре появляются иные значения для чисел  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $l_1$  и  $l_2$ , а соответственно этому и другая тетрада  $\alpha'\beta'\gamma'\delta'$  (рис. 4).

Перейдем теперь к вопросу о влиянии температуры на растворимость компонентов в тройной системе.

Замечено, что для многих солей в небольших температурных интервалах изменение растворимости с температурой совершается почти по закону прямой линии.

данном случае мы положим, что нам также известна закономерность изменения издельных растворимостей с температурой и для простоты исследования примем простейшую зависимость — прямолинейную. Итак, примем, что существуют равенства (рис. 5):

$$\left. \begin{aligned} L_1 &= a_1 + b_1 t \\ L_2 &= a_2 + b_2 t \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Тогда для величин произведения растворимости получаем следующую температурную зависимость (2):

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= a_1^2 + 2a_1 b_1 t + b_1^2 t^2 \\ K_2 &= a_2^2 + 2a_2 b_2 t + b_2^2 t^2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Полагая в ур-нии (11):

$$\left. \begin{aligned} a_1^2 &= \alpha_1 & a_2^2 &= \alpha_2 \\ 2a_1 b_1 &= \beta_1 & 2a_2 b_2 &= \beta_2 \\ b_1^2 &= \gamma_1 & b_2^2 &= \gamma_2 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

имеем:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \alpha_1 + \beta_1 t + \gamma_1 t^2 \\ K_2 &= \alpha_2 + \beta_2 t + \gamma_2 t^2 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Геометрическое изображение формул (10) и (13) дает семейство прямых семейство парабол (рис. 6).

Прямая и парабола имеют одну общую точку  $F$ , являющуюся для параболы, кроме того, минимумом. Физического значения эта точка не имеет, так как раствор мерзает в точке  $E$  — криогидратной точке, имеющей вполне определенный состав.

Заменяя в формулах (6)  $K_1$  и  $K_2$  их значениями из (13), будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{\alpha_1 + \beta_1 t + \gamma_1 t^2}{\lambda_2} - \lambda_2 \\ \lambda_2 &= \frac{\alpha_2 + \beta_2 t + \gamma_2 t^2}{\lambda_1} - \lambda_1 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Итак, с температурой изменяется величина  $K$ . Геометрически это можно интерпретировать таким образом: каждой температуре соответствует своя пара парабол (рис. 3), а с изменением температуры гипербола образует семейство парабол, отличающихся между собою только коэффициентами  $K_1$  и  $K_2$  (рис. 7). На чертеже ясно показаны соотношения между функциями  $L_1$  и  $L_2$  и семействами парабол.

Перейдем к определению изменения состава эвтонической точки с температурой по ур-ниям (8).

Заменяя в (8)  $L_1$  и  $L_2$  из (10), пользуясь обозначениями (12) и полагая:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 + \alpha_2 &= A \\ \beta_1 + \beta_2 &= B \\ \gamma_1 + \gamma_2 &= C \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

напишем ур-ния (8) в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= \frac{\alpha_1 + \beta_1 t + \gamma_1 t^2}{\sqrt{A + Bt + Ct^2}} \\ l_2 &= \frac{\alpha_2 + \beta_2 t + \gamma_2 t^2}{\sqrt{A + Bt + Ct^2}} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$



Ур-ния (16) показывают нам зависимость состава эвтонической точки с температурой. Мы видим, насколько получается сложной функцией для  $l_1$  и  $l_2$ , имеющей в общем параболический характер.

Из этого заключаем, что функции  $l_1$  и  $l_2$  могут иметь минимальное и максимальное значения.

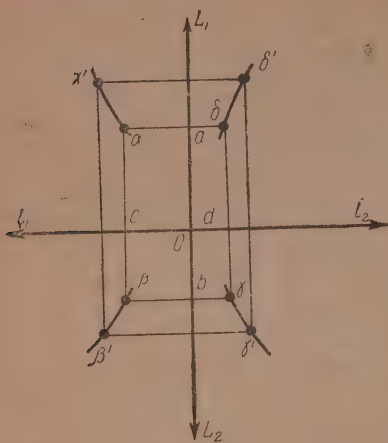


Рис. 4.

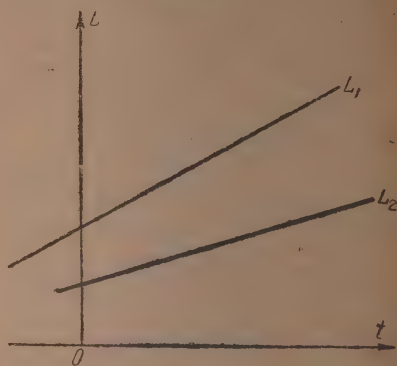


Рис. 5.

В данном случае экстремум в ур-нии (16) имеет место при условии равенства первой производной нулю, т. е.

$$\frac{dl}{dt} = 0.$$

Вычисления дают при этом следующее соотношение:

$$2 \frac{A + Bt + Ct^2}{B + 2Ct} = \frac{\alpha + \beta t + \gamma t^2}{\beta + 2\gamma t}; \quad (1)$$

откуда для  $t$  получается уравнение третьей степени и соответственно три корня, величина которых зависит от соотношения коэффициентов.

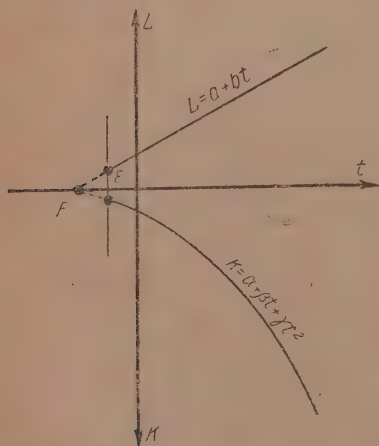


Рис. 6.

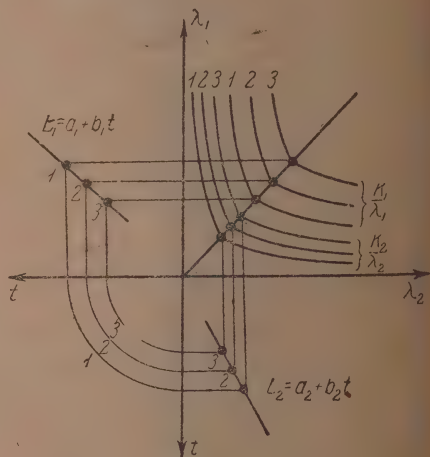


Рис. 7.

Переходим к обсуждению полученных данных на примере тройной системы  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ , известной в температурном интервале от 0 до 300° (рис.

Настоящая система представляет большой интерес в том отношении, что эвтоническая кривая имеет минимум по содержанию хлористого натрия, и объяснение этого факта и составляет содержание дальнейшего.

Введем следующие обозначения:  $L_1, L_2$  и  $C_1, C_2$  — отдельные растворимости,  $l_1$  и  $c_1, c_2$  — совместные растворимости (в эвтонической точке). При этом индекс „1“ отвечает  $KCl$ , индекс „2“ —  $NaCl$ .

Концентрация, обозначенная  $L$  и  $l$ , вычислена в грамм-молекулах,  $C$  и  $c$  — в граммах. Количество растворителя (воды) в обоих случаях принято равным 1000 г. Основной цифровой материал представлен в табл. 1 и 2.

Табл. 1 дает экспериментальные отдельные растворимости  $L_1$  и  $L_2$  и вычисленные по ур-нию (2) константы  $K_1$  и  $K_2$  (рис. 9). Интересной является величина  $K_1 + K_2$ , изменяющаяся с температурой почти по закону прямой линии.

Далее приведены совместные растворимости  $l_1'$  и  $l_2'$ , вычисленные по формулам:

$$\left. \begin{aligned} l_1' &= \frac{K_1}{\sqrt{K_1 + K_2}} \\ l_2' &= \frac{K_2}{\sqrt{K_1 + K_2}} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

экспериментально определенные данные  $l_1$  и  $l_2$ .

Таким образом, табл. 1 исходит из отдельных растворимостей, определяя совместные и отклонения вычисленных данных от экспериментально полученных. Как видно из табл. 1, эти отклонения достигают довольно большой величины, но и не менее общее сходство эвтониче-

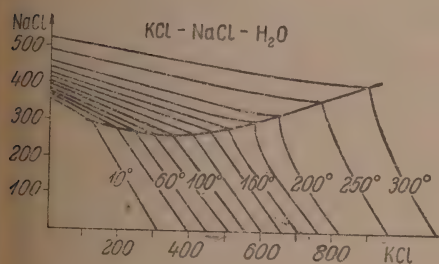


Рис. 8.

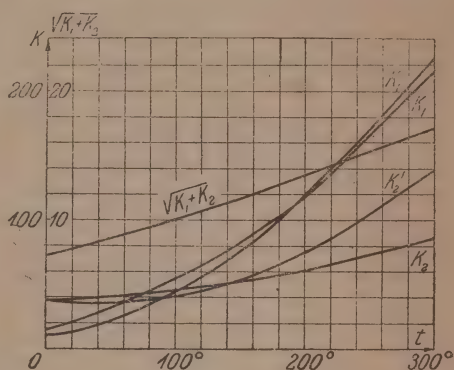


Рис. 9.

ских кривых, построенных по экспериментальным и вычисленным данным, сохраняется (рис. 10).

Табл. 2 построена по иному принципу. Она исходит из совместных растворимостей, определяя отдельные и их отклонения от опытных данных.

В табл. 2 приведены экспериментальные совместные растворимости  $l_1$  и  $l_2$  и вычисленные по ур-нию (3). Константы, обозначенные буквами  $K_1$  и  $K_2$  (рис. 9):

$$\left. \begin{aligned} K_1' &= l_1 (l_1 + l_2) \\ K_2' &= l_2 (l_1 + l_2) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Из этих данных, согласно ур-нию (2), определены теоретические отдельные растворимости  $A_1$  и  $A_2$ , вычисленные по формулам:

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \sqrt{K_1'} \\ A_2 &= \sqrt{K_2'} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$



ТАБЛИЦА I

t°C	Экспериментальные величины						K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>	√(K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub> )	Вычислено		Экспериментальные данные	
	KCl			NaCl					l <sub>1</sub> '	l <sub>2</sub> '	l <sub>1</sub>	l <sub>2</sub>
	C <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	K <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	L <sub>2</sub>	K <sub>2</sub>						
0	285	3,822	14,61	355,2	6,075	37,78	52,39	7,238	2,018	5,219	1,388	5,637
20	347	4,654	21,66	360,2	6,162	37,97	59,63	7,721	2,805	4,917	1,972	4,996
40	401	5,378	28,92	366,4	6,269	39,30	68,22	8,258	3,501	4,758	2,676	4,824
60	455	6,036	36,42	378,5	6,475	41,93	78,35	8,851	4,115	4,739	3,300	4,653
80	510	6,841	46,79	382,2	6,539	42,76	89,55	9,462	4,944	4,519	4,024	4,516
100	566	7,591	57,62	396,1	6,776	45,92	103,54	10,41	5,537	4,412	4,815	4,391
120	604	8,101	65,63	408	6,980	48,72	114,35	10,69	6,282	4,553	5,566	4,513
140	658	8,825	73,90	420	7,185	51,63	125,53	11,20	6,598	4,610	6,237	4,705
160	706	9,447	89,24	432	7,391	54,62	143,86	11,99	7,442	4,556	6,813	4,876
180	756	10,14	102,81	446	7,630	58,22	161,03	12,69	8,098	4,586	7,739	5,132
200	814	10,91	119,19	462	7,903	62,46	181,65	13,48	8,843	4,634	8,718	5,457
220	870	11,67	136,17	473	8,092	65,48	201,65	14,20	9,588	4,612	9,362	5,680
250	953	12,78	163,37	497	8,503	72,29	235,66	15,36	10,63	4,706	10,314	6,145
280	1036	13,89	192,99	526	8,999	80,98	273,97	16,55	11,71	4,894	11,308	6,535
300	1094	14,67	215,29	540	9,244	85,34	300,63	17,34	12,42	4,921	12,060	6,843

t°C	Экспериментальные данные				I <sub>1</sub> + I <sub>2</sub>	K <sub>1</sub> '	K <sub>2</sub> '	Вычислено		Экспериментальные данные		Коэффициент активности		f <sub>1</sub> f <sub>2</sub>
	KCl		NaCl					A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	
	C <sub>1</sub>	I <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>										
0	103,5	1,388	329,6	5,637	7,025	9,752	39,60	3,123	6,294	3,822	6,075	0,8172	1,036	0,7889
20	147	1,972	292	4,996	6,968	13,74	34,81	3,707	5,899	4,654	6,162	0,7964	0,9574	0,8318
40	195	2,676	282	4,824	7,500	20,07	36,18	4,480	6,016	5,378	6,269	0,8332	0,9596	0,8682
60	246	3,300	272	4,653	7,953	26,25	37,01	5,124	6,084	6,036	6,475	0,8489	0,9396	0,9035
80	300	4,024	264	4,516	8,540	34,37	38,58	5,862	6,212	6,841	6,539	0,8567	0,9499	0,9020
100	359	4,815	257	4,391	9,206	44,32	40,42	6,658	6,356	7,591	6,776	0,8770	0,9380	0,9350
120	415	5,566	265	4,513	10,079	56,10	45,48	7,491	6,744	8,101	6,980	0,9247	0,9663	0,9570
140	465	6,237	275	4,705	11,042	68,76	51,87	8,290	7,202	8,825	7,185	0,9396	1,002	0,9394
160	508	6,813	285	4,876	11,689	79,64	56,99	8,925	7,541	9,447	7,391	0,9448	1,021	0,9255
180	577	7,739	300	5,132	12,871	99,61	66,06	9,982	8,127	10,14	7,630	0,9822	1,065	0,9221
200	650	8,718	319	5,457	14,175	123,58	77,18	11,11	8,784	10,91	7,903	1,018	1,111	0,9160
220	698	9,362	332	5,680	15,042	140,85	85,45	11,81	9,245	11,67	8,092	1,012	1,142	0,8859
250	769	10,314	351	6,145	16,459	169,76	101,14	13,03	10,06	12,78	8,503	1,020	1,182	0,8628
280	847	11,308	382	6,535	17,843	201,77	116,61	14,20	10,80	13,89	8,999	1,022	1,200	0,8476
300	900	12,060	400	6,843	18,903	227,97	123,35	15,10	11,37	14,67	9,244	1,029	1,229	0,8371



Далее, в таблице для сравнения указаны экспериментальные данные  $L_1$  и  $L_2$  отвечающие соответственно  $A_1$  и  $A_2$  (рис. 11).

Эти величины  $A_1$  и  $A_2$  имеют вполне определенный смысл. Они удовлетворяют основному уравнению (8):

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= \frac{A_1^2}{\sqrt{A_1^2 + A_2^2}} \\ l_2 &= \frac{A_2^2}{\sqrt{A_1^2 + A_2^2}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

если в нем заменить  $L$  на  $A$ , и тогда основной закон действующих масс останется в силе. Эта величина  $A$ , соответствующая реальной концентрации  $L$ , представляет собой активность (по Льюису).

Активностью называется величина, которую надо заменить в формулах концентрации, чтобы теоретические закономерности остались справедливыми при всех значениях концентрации.

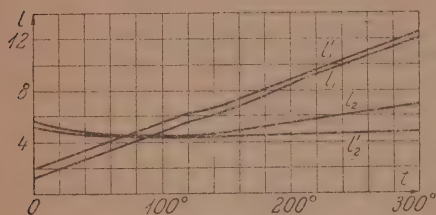


Рис. 10.

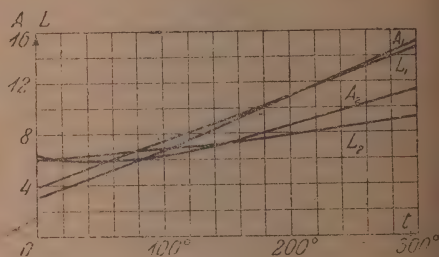


Рис. 11.

Соотношение между активностью и концентрацией определяет коэффициент активности или степень отклонения теоретически вычисленных результатов от экспериментально полученных.

Обозначая коэффициент активности буквой  $f$ , будем иметь следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= \frac{A_1}{L_1} \\ f_2 &= \frac{A_2}{L_2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Таким образом уравнения (21) могут быть переписаны в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= \frac{(f_1 L_1)^2}{\sqrt{(f_1 L_1)^2 + (f_2 L_2)^2}} \\ l_2 &= \frac{(f_2 L_2)^2}{\sqrt{(f_1 L_1)^2 + (f_2 L_2)^2}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Итак, для вычисления  $l$  надо знать коэффициент активности.

По данным ряда авторов, коэффициент активности зависит от многих факторов: от температуры, концентрации, диэлектрической постоянной растворителя и пр. В общем виде, поэтому, существует функция.

$$f = F(L, t, \dots), \quad (2)$$

причем установление вида этой функции является сложной теоретической задачей.

В данном случае более просто вычисляется отношение активностей  $f_1$  и  $f_2$ . Точленное деление ур-ний (23) друг на друга дает:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left( \frac{f_1 L_1}{f_2 L_2} \right)^2,$$

откуда находим:

$$f = \frac{f_1}{f_2} = \frac{L_2}{L_1} \sqrt{\frac{I_1}{I_2}}. \quad (25)$$

Проделявая аналогичную операцию с ур-нием (8), получаем

$$\frac{L_2}{L_1} \sqrt{\frac{I_1}{I_2}} = 1 \quad (26)$$

или

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{L_1^2}{L_2^2}, \quad (27)$$

т. е. в случае идеальных растворов отношение совместных растворимостей равняется соответственному отношению квадратов раздельных растворимостей, причем это отношение справедливо при всех температурах.

Итак, для идеальных растворов отношение  $f$  есть величина постоянная и притом равная единице, независимо от температуры. Это свойство графически символизируется прямой линией (рис. 12). Однако, реальные растворы дают значительные отклонения от теоретической закономерности. На том же рис. 12 приведены кривые для  $f_1$ ,  $f_2$  и отношения активностей как функции температуры. Кривые активностей показывают нам, во-первых, неравенство  $f_1$  и  $f_2$ , причем в изученном интервале температур  $f_2 > f_1$ ; во-вторых, кривые имеют, в общем неправильный вид, однако их характер таков, что с температурой увеличивается значение  $f_1$  и  $f_2$ . Кривая  $f_2$  имеет неясно выраженный минимум при температуре около  $100^\circ$ .

Функция  $f_1$  становится равной единице при температуре около  $190-200^\circ$ . Функция  $f_2$  дважды приобретает это значение: при температурах около  $0^\circ$  в интервале  $140-150^\circ$ .

Кривая функции  $f$  имеет плавный, правильный вид с ясно выраженным максимумом при температуре около  $120^\circ$ . Обе ветви кривой близки к прямым линиям.

Эта кривая объясняет нам во многом поведение солей KCl и NaCl в случае совместной растворимости в эвтонической точке тройной системы. С повышением температуры от  $0^\circ$  до максимума ( $120^\circ$ ) в растворе главное влияние на растворимость имеет KCl.

Однако, с повышением температуры, со  $120^\circ$  замечается перелом в поведении NaCl. Активность с температурой начинает возрастать интенсивнее, чем для KCl. Это сказывается на величине отношения  $f$ , которое после максимума равномерно убывает.

Действительно, если мы вспомним диаграмму тройной системы KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O (рис. 8), то увидим, что минимум эвтонической точки отвечает на кривой  $f$  экстремуму.

Причина этого экстремума заключается в свойстве раздельных растворимостей  $L_1$  и  $L_2$  (рис. 11). Растворимость KCl ( $L_1$ ) с температурой изменяется плавно без перегибов, почти по закону прямой, на всем протяжении кривой. Наоборот, температурой раздельная растворимость NaCl ( $L_2$ ) имеет перелом при температуре около  $100-110^\circ$ .

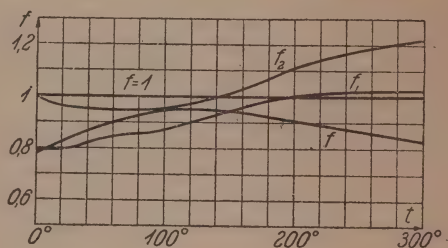


Рис. 12.



И это незначительное на первый взгляд явление говорит нам об изменении активности вещества, о влиянии компонентов друг на друга в водном растворе.

Теория активности, т. е. введение соответствующих коэффициентов для изменения аргумента при сохранении идеальной функции, вполне целесообразна при расчетах и вычислениях подобного рода.

### Выводы

1. Рассмотрена зависимость между отдельной и совместной растворимостью компонентов в тройной системе, пользуясь законом действующих масс.
2. Разобраны геометрические построения и соотношения между изучаемыми величинами.
3. Показано влияние температуры на соотношение отдельной и совместной растворимостей в тройной системе.
4. Приведены приложения теоретических данных на примере тройной системы  $KCl - NaCl - H_2O$  в температурном интервале от 0 до  $300^\circ$ .
5. Вычислены коэффициенты активностей для  $KCl$  и  $NaCl$  и отношение этих коэффициентов.
6. Объяснен экстремум на эвтонической кривой в данной системе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Rotmund, Zts. phys. Chem. 40, 611. — 2. Nernst, Zts. phys. Chem. 38, 487.
- G. N. Lewis & M. Randall, Thermodynamics and the free energy of chemical substances.

Поступило в Редакцию

3 января 1934 г.

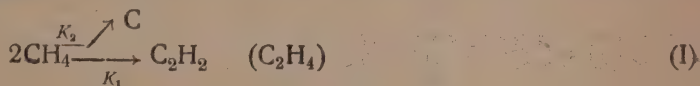
# ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ МЕТАНА

Н. И. Кобозев, Л. И. Каштапов и С. М. Кобрин

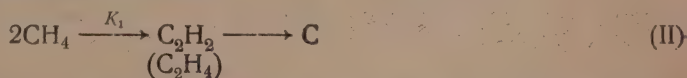
Лаб-рия неорган. катализа хим. фак-та I МГУ — отдел катализа Гос. ин-та азота

Крекинг метана до непредельных углеводородов и водорода за последнее время вырос в одну из актуальнейших проблем химии и технологии: уже теперь можно констатировать, что пиролиз метана является конкурентноспособным методом получения ацетилена сравнительно даже с наиболее совершенными видоизмененными карбидного метода. Основной вопрос, возникающий при технологическом использовании крекинга метана, заключается в повышении энергетического выхода ацетилена, т. е. в максимальном использовании затрачиваемой энергии в направлении получения ацетилена и минимальном — в направлении крекинга до углерода. Разрешение этого вопроса непосредственно связано с вопросом о механизме пиролиза метана и в первую очередь — с выяснением тех факторов, которые определяют вероятность распада метана по этим двум направлениям. Хотя исследованию этого вопроса посвящено значительное количество работ,<sup>1</sup> однако благодаря их противоречивости остаются невыясненными два основных вопроса:

- 1) являются ли оба процесса — образование непредельных соединений и угля — поверхностными (каталитическими) или объемными;
- 2) совершается ли распад метана до углерода параллельно распаду до ацетилена и ацетилена по схеме:



или последовательно через ацетилен по схеме:



и, наконец, по обоим путям, по наиболее общей схеме (III), частными случаями которой являются схема (I) и (II):



Решение этого вопроса и исследование каждого из этих элементарных звеньев процесса пиролиза имеет исключительно важное значение для решения ряда вопро-

<sup>1</sup> Peters и Pranschke, Brennstoff-Chemie 238 (1930); Fischer и Peters, Там же 108 (1929); Peters, Там же 441 (1929); Nasch и Stenly, J. Soc. Chem. Ind. 481 (1929); Ficher и Pichler, Brennstoff-Chemie 381 (1932); Brewer и Kreck, Там же 291 (1931); Peters и Wagner, Там же 617 (1931); Holliday, J. Chem. Soc. 1594 (1931); Peters, Там же 6 (1929).



сов, связанных с крекингом метана, и в первую очередь — о возможности каталитического воздействия на крекинг метана до ацетилена. В связи с этим в лаборатории неорганического катализа хим. факультета МГУ было предпринято систематическое изучение действия активных прибавок на термический крекинг метана двумя указанным направлениям; в частности был исследован ряд примесей, принадлежащих к числу каталитических ядов, с целью установить возможность селективного отравления одного из направлений процесса пиролиза метана. Опыты проводились следующим образом: исходный газ, содержащий 60% метана и 40% азота, предварительно очищенный, от кислорода, окиси углерода, угольной кислоты и нежелательных соединений пропусклся через кварцевую или фарфоровую трубку при температуре  $1160^{\circ}$  со скоростью 500—1000 см<sup>3</sup>/мин. Определялось объемное расширение при крекинге, общий процент крекинга, процент крекинга до ацетилена и этилена и содержание водорода в конечном газе. Добавки вводились в зону нагрева в парообразном состоянии (за исключением хлористого натрия). В качестве добавок были испробованы: ртуть, сулема, сера, сурьма, мет. натрий и хлористый натрий; кроме того было специально исследовано действие углерода (остающегося на стенках после крекинга метана) как в присутствии, так и в отсутствии добавок.

В табл. 1 приведены данные, относящиеся к кварцевой трубке.

ТАБЛИЦА 1

№ оп.	Добавки	Скорость	% общего крекинга	Привед. % $C_2H_2 + C_2H_4$	% крекинга метана по $C_2H_2$ и $C_2H_4$	Константы скорости реакций $K_1$	Константы скорости реакций $K$
1	Без катализатора	540	13,1	2,80	95	[> 77] <sup>1</sup>	
2	C	1085	22,0	2,07	37	144	19
3	C	980	32,2	2,67	31	144	32
4	C	835	42,0	2,71	23	139	46
5	C	819	38,5	2,55	24	124	38
6	Hg + C	813	25,8	2,90	43	121	16
7	Hg	860	27,5	3,41	47	153	17
8	S + C	863	42,9	2,42	20	131	51
9	HgCl <sub>2</sub> + C	630	58,8	2,64	16	144	75
10	Sb + C	632	32,5	1,44	17	(65)	32
11	NaCl + C	721	38,7	1,82	17	(86)	37

Среднее  $K_1 = 134$

В опытах №№ 9, 10 и 11 приведенные в таблице данные представляют среднее значение из двух опытов, дающих между собой хорошие согласия. В таблице представлены аналогичные результаты для фарфора.

Чистая трубка во время первой реакции обычно покрывалась углеродом, который не удавалось количественно извлечь; поэтому в последующих опытах крекинг шел на частично обуглероженной поверхности. Чистая трубка в таблице обозначена „без катализатора“, а обуглероженная — через С. Приведенные в таблице прибавки (прибавка + С) относятся к обуглероженным трубкам.

Полученные нами результаты были подвергнуты кинетическому анализу с точки зрения приведенных выше схем. Оказалось, что константы, вычисленные по схеме (II), — с чисто вторичным образованием углерода, — ведут себя совершенно анархично, не показывая никаких правильностей.

<sup>1</sup> Величина  $K_1$  заметно преуменьшена вследствие заметного образования циклических соединений (гл. обр. нафталина).

ТАБЛИЦА 2

Добавки	Ско- рость	% общ. крекинга	Прив. % $C_2H_2 + C_2H_4$	% крекинга метана по $C_2H_2$ и $C_2H_4$	$K_1$	$K_2$
Без ката- лизатора	921	21,0	3,78	62	133	91
Hg	920	15,7	4,03	89	152	19
HgCl <sub>2</sub>	700	16,0	3,98	86	131	21
Sb + C	780	30,5	3,52	20	(68)	274
Na + C	700	10,7	0,30	3	(6)	80

## Другой фарфор

C	907	11,7	3,64	100	120	0
Hg + C	957	11,1	3,30	100	120	0

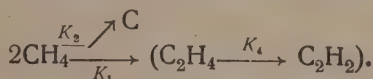
Среднее  $K_1 = 132$ 

Фарфор, темпер. = 1040°

Добавки	Ско- рость	% общ. крекинга	Прив. % $C_2H_2 + C_2H_4$	% полезн. крекинга	$K_1$	$K_2$
HgCl <sub>2</sub> + C	454	10,7	3,5	79,6	43	11
C	493	13,7	3,26	58	46	33
Sb + C	462	20	3,54	43	50	66
C	487	15,8	3,55	45	50	42
Hg + C	510	7,2	3,0	99	39	0,4
C	529	7,7	2,9	88	39	5
Hg + C	519	12,8	2,9	56	42	38,7
C	513	22,6	3,2	35	42	78

Наоборот расчет по схеме (I) и (III) приводит к ряду совершенно определенных закономерностей, излагаемых ниже. В связи с этим схема (II) должна быть полностью отброшена.

Расчет производился по схеме (I) следующим образом:



Поскольку для расчета бралась сумма  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$ , то  $K_1$  есть, собственно, константа образования этилена; из отношения же  $\frac{C_2H_2}{C_2H_4}$  можно найти  $K_4$ , т. е. константу перехода этилена в ацетилен. Имеем:

$$-\left(\frac{dCH_4}{dt}\right)_I = K_2(CH_4)^2; \quad -\left(\frac{dCH_4}{dt}\right)_{II} = K_1(CH_4)^2.$$

При расширении мы пренебрегли, так как оно было почти одинаково во всех случаях).

$$-\frac{dCH_4}{dt} = -\left[\left(\frac{dCH_4}{dt}\right)_I + \left(\frac{dCH_4}{dt}\right)_{II}\right] = (K_1 + K_2)(CH_4)^2.$$



Интегрируя, получаем:

$$\frac{(C_2H_4 + C_2H_2)}{(C)} = \frac{K_1}{K_2}; \text{ и } V \cdot \frac{[CH_4]_0 - CH_4}{[CH_4]_0 CH_4} = K_1 + K_2,$$

где  $(CH_4)_0$  и  $CH_4$  — начальное и конечное содержание метана;  $(C_2H_4 + C_2H_2)$  и  $(C)$  — количество метана, прореагировавшее по непредельным соединениям и до угля;  $V$  — скорость пропускания газа. Отсюда:

$$K'_1 = K_1[CH_4]_0 = \frac{A \cdot \Delta V}{100(100 - \Delta)} \text{ и } K'_2 = K_2[CH_4]_0 = \frac{\Delta(100 - A)V}{100(100 - \Delta)},$$

где:  $A$  — процент крекинга метана до  $(C_2H_4 + C_2H_2)$  — столб. 6;

$\Delta$  — процент общего крекинга метана — столб. 4,

$V$  — скорость прох. газа — столб. 3.

Константа скорости мономолекулярного перехода этилена в ацетилен может быть найдена из следующего уравнения:

$$0,4343 K_4 = K'_4 = V \lg \frac{C_2H_2 + C_2H_4}{C_2H_4}.$$

Более подробное обсуждение кинетического механизма крекинга будет дано в подготовляемой к печати работе, касающейся пиролиза метана при высоких температурах (порядка  $2500^\circ$ ), где этот кинетический анализ значительно упрощается вследствие сильного ослабления каталитических влияний.

Изложенный выше кинетический анализ позволяет каждый отдельный элементарный крекинг количественно охарактеризовать соответствующей константой скорости —  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_4$  (см. табл. 3), в результате чего представляется существовать возможность подвергнуть анализу каждый из этих процессов в отдельности.

ТАБЛИЦА 3

Констан.	Матер. труб.	Без катал.	C	Hg	Hg + C	HgCl <sub>2</sub> + C	S + C	NaCl + C	Sb -
$K_1$	Кварц.	77	129	153	121	144	131	82	7
	Фарф.	133	120	152	120	131	—	61	6
$K_2$	Кварц.	4	342	173	162	656	518	379	32
	Фарф.	91	—	19	—	21	—	80	27
$K_4$	Кварц.	327	343	327	—	—	328	—	—
	Фарф.	360	395	345	—	358	—	—	40

Этот анализ приводит к следующим результатам:

1) Как видно из табл. 1, 2 и 3, константа скорости образования этилена ( $K_1$ ) и константа скорости перехода  $CH_4$  в  $CH_2$  ( $K_4$ ) в пределах случайных отклонений (которые заметно сказываются на вычислениях) не зависят ни от материала испытанных трубок, ни от прибавок. Исключение составляют только натрий, а также сурьма, заметно понижающие константу скорости образования этилена. Однако это действие носит, по видимому, особый характер и не может быть истолковано как действие каталитических ядов: действие сурьмы с большой вероятностью должно быть приписано какому-то чисто химическому взаимодействию между сурьмой и водородом (образующимся при крекинге) и ацетиленом, которое действительно нами наблюдалось при соприкосновении смеси  $SbH_3$  и  $C_2H_2$  со щелочью при этом происходила бурная реакция, после которой ацетилен и этилен уже кинетически не улавливались. Чрезвычайно сильное действие натрия, уменьшающее  $K_1$  более чем в 20 раз, представляет высоко интересное явление, заслуживающее специального изучения. Нам кажется вероятным, что это действие натрия до

ить объяснено не уменьшением скорости образования ацетилена, но либо сильным корением его полимеризации в циклические соединения, либо ускорением его крекинга до угля.

Специально следует подчеркнуть, что такие типичные каталитические яды, как ртуть, сурьма, сера, никак не отражаются на константе скорости образования ацетилена и ацетилене. Отсюда можно сделать существенный и определенный вывод, что образование ацетилена и этилена принадлежит либо к случаям неспецифического катализа (как, например распад  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  и др.), для которых химическая природа поверхности не играет существенной роли, либо является чисто объемным процессом. Последнее нам кажется значительно более вероятным.<sup>1</sup>

2) В противоположность константам  $K_1$  и  $K_4$  константа распада до угля ( $K_2$ ) очень сильно зависит от характера поверхности (кварц — фарфор) и от прибавок. В случае кварца наблюдается определенное явление: обуглероживание трубки очень сильно, в 50—100 раз повышает крекинг до угля<sup>2</sup> (ср. опыты 1, 2, 3, 4 и 5 в таблице 1), причем пиролиз возрастает по мере обуглероживания трубки. Действие каталитических ядов на  $K_2$  носит весьма своеобразный характер: пары ртути являются несомненным каталитическим ядом для крекинга метана до углерода, как в случае фарфора, так и кварца. Однако в действии некоторых других ядов на пиролиз метана в фарфоре и кварце наблюдается существенные различия: например, время, как в случае фарфора сулема снижает величину  $K_2$ , так же, как и ртуть (опыт 3 табл. 2), в случае кварца сулема действует наоборот как энергичный положительный катализатор, повышая  $K_2$  в 100 раз по сравнению с чистой трубкой (см. опыт 9 табл. 1). Аналогично в случае кварца действует и сера. Сурьма, наоборот, не оказывает влияния на  $K_2$  в случае кварца (опыт 10 табл. 1) и очень сильно (в 3 раза сравнительно с чистой трубкой и в 10 раз сравнительно с ртутью сулемой) ускоряет крекинг в фарфоре (опыт 4 табл. 2).

Эти результаты прежде всего дают ясное подтверждение той точке зрения, что крекинг метана до угля в изученных пределах  $t$ -ры является чисто поверхностным каталитическим процессом. Кроме того наши данные вносят существенные дополнения к взглядам на характер этого катализа и, в частности, на роль углерода.<sup>2</sup>

Различие в поведении величины  $K_2$  для фарфора и кварца показывает, что где ли возможно приписывать каталитическое действие углероду как таковому. Видимому это действие надо приписать либо адсорбированной форме углерода, либо поверхности трубок, измененных под влиянием восстановительного действия водорода при высоких температурах, например образование кремния, алюминия, их карбидов и проч.

Полученные результаты, проливая свет на механизм пиролиза метана, позволяют наметить определенные пути дальнейшего исследования этой проблемы. Спектрально в отношении чисто каталитических воздействий на крекинг метана настоящая работа показывает, что в изученном интервале температур повидимому мало влияло на прямое каталитическое воздействие на пиролиз метана в направлении образования непредельных соединений.

Наоборот пиролиз метана до углерода в изученном интервале температур несомненно является чисто гетерогенно-каталитическим процессом, поддающимся углировке. Здесь каталитические изыскания должны пойти по линии нахождения наиболее активно действующих каталитических ядов. Сравнительно высокая температурная область, с которой приходится иметь дело при этом катализе, является для метана неблагоприятным для его отравления, так как адсорбция в этой температурной области обычно уже значительно ослаблена. Однако, как показывает наша работа, это отравление является вполне возможным, причем одним из наиболее активных ядов следует признать ртутный пар и пары сулемы, в ряде случаев понижающие каталитическую активность стенок в 5, 10 раз.

<sup>1</sup> Nasch, Stenly, I. c.; Peters, Wagner, I. c.

<sup>2</sup> Cp. Schlatten, J. Chem. Soc. 109, 160 (1916).

Обнаруженное нами явление отравляемости крекинга метана до углерода да ключ к ряду патентов, рекомендующих примешивать к метану различные прибавки в частности: Hg, Cd, O<sub>2</sub>, водяной пар и т. д.

В заключение укажем, что устанавливаемый в настоящей статье механизм пиролиза метана и в частности чисто гетерогенно-каталитический характер крекинга до углерода, как показали опыты, произведенные в отделе катализа Ин-та азотной промышленности им. Каштановым Л. И., Королевой М. В., Васильевым С. С. и Галбрайх Э. Е., не может быть распространен ни на пиролиз метана при очень высоких температурах (порядка 2500°), ни на его пиролиз в тлеющем разряде. В обоих этих случаях крекинг метана повидимому на всех своих стадиях становится чисто гомогенным процессом, причем здесь, что очень существенно, оказывается возможным довольно энергичное гомогенное каталитическое воздействие на направление крекинга, ведущее к образованию непредельных соединений. Этот постепенный переход пиролиза метана при повышении температуры в чисто гомогенный процесс имеет несомненно определяющее значение для исследования процесса крекинга в вольтовых дугах.

Поступило в Редакцию  
20 января 1934 г.

---

<sup>1</sup> I. G. Farbenindustrie. E. P. 366112 от 24/X 1930; Aus. P. 27670/30 (1930); E. P. 72317 2/X 1931; E. P. 716398 1/V 1931.



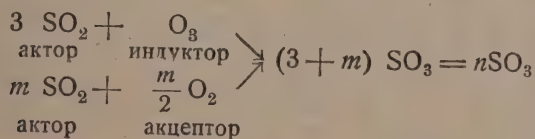
ИЗУЧЕНИЕ ЦЕПНОГО ПРОЦЕССА ПРИ РЕАКЦИИ МЕЖДУ  $\text{SO}_2$  И  $\text{O}_3$ I. СТЕХИОМЕТРИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ОЗОНОМ РАСТВОРОВ  $\text{SO}_2$  В ВОДЕ

С. С. Васильев, М. В. Фролов, Л. И. Каштанов и Т. Л. Касторская

Лаборатория теплофизики НИИФа МГУ

Возможность окисления сернистого газа озоном была установлена уже Berthelot. Впоследствии этим процессом занимались Risenfeld<sup>1</sup> с сотрудниками, которые нашли, что озон может реагировать с сернистым ангидридом так, что на одну прореагировавшую молекулу озона окисляется 3 молекулы  $\text{SO}_2$ . В последнее время к этому вопросу вернулись Brinet, Nicolet и Paillard<sup>2</sup>, которые нашли, что в некоторых случаях использование озона может быть повышено: именно, ими было установлено, что при содержании в газе 7%  $\text{SO}_2$  и 1% озона на одну прореагировавшую молекулу озона окисляется шесть молекул  $\text{SO}_2$ .

В работе упомянутых авторов остается совершенно невыясненным вопрос о механизме окисления, а также и вопрос о возможности еще далее повысить коэффициент использования озона. Нам представлялось интересным детально изучить процесс окисления  $\text{SO}_2$  озоном в растворе и в газообразной фазе с целью установления основного механизма этого процесса. Разрешение поставленной задачи, помимо ее принципиального интереса, имеет то практическое значение, что может дать указание на возможность использования озона для целей окисления сернистого газа, напр., в случае очистки топочных газов. Окисление более, чем 3 молекул сернистого газа за счет 1 молекулы озона, повидимому, указывает на то, что в данном случае мы имеем перед собой сопряженный процесс, при котором реакция между  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_3$  индуцирует окисление  $\text{SO}_2$  кислородом по схеме



Можно вполне ожидать, что данный процесс имеет цепной характер, и при определенных условиях длина цепи может быть значительно увеличена. Задача заключается, в таком случае, в точном установлении условий, при которых происходит то или иное использование озона, в определении тех промежуточных стадий, через которые развивается процесс, а также в изучении его течения во времени. Для уточнения условий опыта мы в первую очередь начали наше исследование с изучения окисления озонированным воздухом раствора  $\text{SO}_2$  в воде.

<sup>1</sup> Risenfeld и Borchert, Diss. Freiburg 1911; Risenfeld и Egidius, Zts. angew. Chem. 85, 207 (1914).

<sup>2</sup> Brinet, Nicoll, Paillard, Helv. Chim. Acta 14, 804.

## Аппаратура и метод анализа

Установка для опытов изображена на рис. 1. Воздух из газометров направляется через сушильные колонки в озонатор, а отсюда в поглотительные склянки, содержащие раствор  $\text{SO}_2$  в воде. Дозировка концентрации озона достигается тем, что часть воздуха пропускается мимо озонатора.

Анализ растворов  $\text{SO}_2$  до и после пропускания озонированного воздуха производится титрованием растворов иода; концентрация озона до и после опыта определялась пропусканием озонированного воздуха через щелочной раствор, с последующим титрованием раствором гипосульфита. Опыт производился так, что в первую поглотительную склянку наливался исследуемый раствор, во вторую — водный раствор  $\text{SO}_2$  (часть  $\text{SO}_2$  выдувается из первого поглотителя), в третью — щелочной раствор для определения количества озона, не вступившего в реакцию.

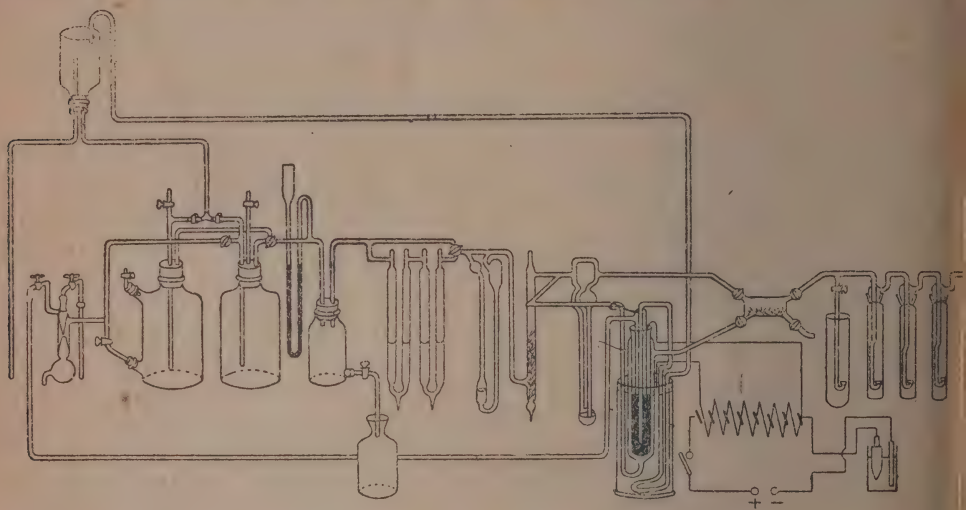


Рис. 1.

Постоянно производился слепой опыт для элиминирования окисления  $\text{SO}_2$  воздухом. Это окисление обычно составило ничтожную долю общего окисления  $\text{SO}_2$  озоном.

Отношение молей  $\text{SO}_2$ , окисленных за счет одной молекулы  $\text{O}_3$ , мы будем в дальнейшем обозначать, как „коэффициент стехиометрии“,

$$\eta = \frac{n [\text{SO}_2]}{1 [\text{O}_3]} = \eta.$$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по окислению растворов  $\text{SO}_2$  в воде велись в двух направлениях: в направлении изменений концентрации  $\text{SO}_2$  в воде и в направлении изменений концентрации озона.

#### 1. Вариация концентрации $\text{SO}_2$ в воде

Прежде всего было установлено, что при определенной концентрации озона в проходящем газе и определенной концентрации  $\text{SO}_2$  в воде коэффициент стехиометрии  $\eta$  остается практически постоянным. Табл. 1 дает сводку опытов с раствором 0,02 н.  $\text{SO}_2$  в воде.

Как видно, этот коэффициент для концентрации озона 1,2‰ был близок к 1. Таким образом, в этом случае использование озона оказывается весьма несовершенным.

При работе с более крепкими концентрациями  $\text{SO}_2$  в воде мы пользовались следующим приемом. После пропускания через раствор 1 л озонированного воздуха растворов „1“ и „2“ поглотителей отбиралась проба для определения  $\text{SO}_2$ , оставшегося неокисленным. Эта операция продолжалась до тех пор, пока все количество  $\text{SO}_2$  не оказывалось окисленным. Табл. 2 дает результаты одного из таких опытов с 0,1 н. раствором  $\text{SO}_2$  в воде.

ТАБЛИЦА 1

Использование озона при окислении раствора  $\text{SO}_2$  в воде (0,02 н.) озонированным воздухом

(‰ озона = 1,2)

№ п/п	Взято молей на опыт $10^{-4}$	Окислено $\text{SO}_2$ молей $10^{-4}$	Пошло озона молей $10^{-4}$	Коэфф. стехиометрии $\frac{\text{SO}_2}{\text{O}_3} = \eta$
1	10,2	10,2	13,5	0,79
2	10,2	10,2	9,9	1,02
3	10,2	10,2	12,45	1,82
4	15,1	5,1	3,54	1,44
5	14,6	6,6	6	1,1
6	14,6	7,2	6	1,2
7	14,6	8,75	6,36	1,37
8	14,6	8,75	6,36	1,37
9	16,8	13	11,7	1,11
10	16,8	8,47	6,24	1,35
11	16	4,2	4,2	1,00
			Среднее	1,17

ТАБЛИЦА 2

Использование озона при окислении раствора  $\text{SO}_2$  в воде (0,1 н.) озонированным воздухом

(озона 1,2‰) (взято  $\text{SO}_2$   $7,2 \cdot 10^{-3}$  моля)

Пропущено литров озонированного воздуха	Интервал концентрации $\text{H}_2\text{SO}_3$	Отчислено молей $\text{H}_2\text{SO}_3$ $10^{-4}$	Пошло молей $\text{O}_3$ $10^{-4}$	Стехиометр. коэффициент $\frac{\text{SO}_2}{\text{O}_3} = \eta$
1-й л	0,1 — 0,07	21,2	7	3
2-й "	0,07 — 0,05	13,55	7	1,94
3-й "	0,05 — 0,03	13,4	7	1,9
4-й "	0,03 — 0,012	9,36	6,4	1,49
5-й "	0,012 — 0	5,79	5,4	1,01
—	—	63	32	1,9

Мы видим, что в этом случае стехиометрический коэффициент для децинорного раствора при концентрации озона равной 1,2—1,3 оказывается равным 3.



По мере уменьшения концентрации  $\text{SO}_2$  стехиометрический коэффициент падая, снижаясь до 1. Средний стехиометрический коэффициент для окисления всего раство

ТАБЛИЦА 3

Окисление раствора  $\text{SO}_2$  в воде (0,5 н.) озонированным воздухом

(озона 1,2%) (взято  $\text{SO}_2$   $2,4 \cdot 10^{-2}$  моля)

Пропущено литров озонированного воздуха	Интервал концентрации $\text{H}_2\text{SO}_3$	Отчислено молей $\text{H}_2\text{SO}_3$ $10^{-4}$	Пошло молей $\text{O}_3$ $10^{-4}$	Стехиометрический коэффициент $\frac{\text{SO}_2}{\text{O}_3} = \eta$
1-й л	0,5 — 0,37	51,50	8,66	5,9
2-й "	0,37 — 0,27	27,90	8,66	3,2
3-й "	0,27 — 0,18	26,10	8,66	3,0
4-й "	0,18 — 0,10	15,55	8,66	1,8
5-й "	0,1 — 0,005	15,80	17,30	0,9

оказался равным 1. Результаты одного опыта окисления по нормальному раствору  $\text{SO}_2$  в воде приведены в табл.

Как видно, при же концентрации озона первые порции окисления дают стехиометрический коэффициент 5,9; 3,0; и затем, по мере обеднения раствора, этот коэффициент делается равным 1,8 и под конец падает до 0,9.

Таким образом, видно, что при окислении

озоном определенной концентрации растворов  $\text{SO}_2$  в воде различной концентрации наблюдается вполне определенная закономерность: коэффициент стехиометрии оказывается большим для более крепких концентраций  $\text{SO}_2$  и падает для слабых

## 2. Вариация концентрации озона в газе

Изменение стехиометрического коэффициента при окислении растворов  $\text{SO}_2$  в воде различной крепости заставляет думать, что использование озона зависит от относительного соотношения между концентрацией озона в проходящем газе и концентрации  $\text{SO}_2$  в растворе. Следующие опыты (табл. 4—7) служат этому доказательством.

Табл. 4 содержит результаты опытов по окислению растворов  $\text{SO}_2$  0,02 н. при изменении концентрации озона. Как следует из приведенных в ней данных, стехиометрический коэффициент имеет определенный оптимум прибл. для 0,09% озона в газе, при которой использование озона оказывается весьма совершенным: на одну молекулу прореагировавшего озона окисляется до 9 молекул  $\text{SO}_2$ .

Следует прийти к заключению, что стехиометрический коэффициент 6, найденный Brinet и сотр., не является пределом. При определенных соотношениях он может быть значительно увеличен.

В табл. 5 приведены опыты с пропусканием по 1 л озонированного воздуха через 0,1 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Как видно, стехиометриче-

ТАБЛИЦА 4

Использование озона при окислении раствора 0,02 н.  $\text{SO}_2$  в воде в зависимости от концентрации озона в воздухе

% озона	Окислено молей $\text{H}_2\text{SO}_3$ $10^{-4}$	Пошло молей $\text{O}_3$ $10^{-4}$	Стехиометрический коэффициент $\frac{\text{SO}_2}{\text{O}_3} = \eta$
0,03	0,4	0,13	3
0,03	0,7	0,13	5,5
0,09	3	0,36	8
0,09	3,2	0,36	8,9
0,09	2,5	0,33	7,5
0,24	2,42	0,74	3,3
0,24	2,2	0,9	2,6
0,55	9,35	2,4	3,5
0,55	11	2,4	4,6
0,6	4,5	2	1,7
0,6	3,2	1,7	2
0,7	3,5	2,8	1,2
0,7	3,3	3	1,1
1,2	4,6	3,6	1,2
1,2	4,4	3,4	1,3
2	6,2	5,3	1,1
2	6,3	5,3	1,2

коэффициент достигает и здесь значения 8,6 для некоторой определенной концентрации озона и падает до значения 2 для концентрации озона  $= 2\%$ . В некоторых случаях коэффициент использования озона может быть еще более увеличен.

Табл. 6 содержит результаты опытов при пропускании через раствор  $\text{H}_2\text{SO}_3$  по нескольку литров озонированного воздуха. В этом случае для оптимальной концентрации  $\text{O}_3$ , равной  $0,07\%$ , стехиометрический коэффициент достигал значения  $\eta = 13$ . Несколько меньшие значения стехиометрического коэффициента для больших концентраций озона в табл. 6 по сравнению с табл. 5 объясняются тем, что (табл. 6) стехиометр. коэффициенты являлись коэффициентами диними, характеризующими окисление растворов в более широких интервалах концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , чем в табл. 5 (сравни дифференц. и средн. стехиометрические коэффициенты табл. 2).

Можно ожидать, что и для нормальной  $\text{H}_2\text{SO}_3$  стехиометрический коэффициент может при некоторых условиях быть снижен до 1.

Наглядным подтверждением этого служит следующий опыт. Через раствор  $0,1 \text{ н. SO}_2$  в воде пропускался озонированный кислород и производилось определение стехиометрического коэффициента.

ТАБЛИЦА 6  
Использование озона при окислении раствора  $0,1 \text{ н. SO}_2$  в воде в зависимости от концентрации озона в воздухе

$\%$ озона	Окислено молей $\text{H}_2\text{SO}_3$ $10^{-4}$	Пошло молей $\text{O}_3$ $10^{-4}$	Стехиометрический коэффициент $\frac{\text{SO}_2}{\text{O}_3} = \eta$
0,018	1	0,3	3,3
0,064	12,4	1,5	8
0,064	6,0	1	6
0,067	17,5	1,35	13
0,067	17,0	1,6	10,6
0,19	20,0	4,2	2,3
0,19	6,5	4,3	1,5
0,9	45,5	35,0	1,3
0,9	55,0	42,5	1,3
1,7	27,3	21	1,2
1,7	40,0	27,5	1,4
4	8,2	5,2	1,5
4	11,3	7,7	1,5

ТАБЛИЦА 5

Использование озона при окислении раствора  $0,1 \text{ н. SO}_2$  в воде в зависимости от концентрации озона в воздухе

$\%$ озона	Окислено молей $\text{H}_2\text{SO}_3$ $10^{-4}$	Пошло молей $\text{O}_3$ $10^{-4}$	Стехиометрический коэффициент $\frac{\text{SO}_2}{\text{O}_3} = \eta$
0,06	2,15	0,25	8,5
0,18	2	1,25	2,6
0,26	2,9	1,1	2,7
0,55	9,35	2,41	3,5
1,3	13,2	5	2,6
2,3	26	12	2
2,3	18	10	1,8

Через раствор  $0,1 \text{ н. SO}_2$  в воде производилось определение стехиометрического коэффициента. Из табл. 7 видно, что для концентрации озона  $= 1,4\%$  стехиометрический коэффициент  $\frac{\text{SO}_2}{\text{O}_3}$  вначале оказался равным 2,9 и затем, как обычно, падает до 1; для концентрации озона равной  $4,2\%$  стехиометрический коэффициент сразу оказывался равным 1,14 и по мере окисления падает до значения 0,64.

Из приведенного материала следует, что коэффициент стехиометрии может меняться в весьма широких пределах (от 1 до 13), в зависимости от количества  $\text{SO}_2$  в растворе и  $\text{O}_3$  в газе.

При этом большие значения коэффициента стехиометрии ограничены узким интервалом концентрации озона в газе.

Коэффициенты 8—13 показывают с несомненностью, что в случае окисления сернистой кислоты озоном мы имеем дело с цепным процессом.

Реально цепное окисление  $\text{SO}_2$  озоном осуществляется, повидимому, через те или иные промежуточные соединения. Дальнейшее исследование должно выяснить природу и роль последовательных стадий развития процесса.

ТАБЛИЦА 7

Использование озона при окислении 0,1 н. раствора  $\text{SO}_2$  в воде при увеличенных концентрациях озона (озонированный кислород)

‰ озона	Пропущено <i>л</i>	Интервал концентра- ции $\text{H}_2\text{SO}_3$	Окислено молей $\text{SO}_2$ $10^{-4}$	Пошло молей $\text{O}_3$ $10^{-4}$	Стехио- метрический коэффициент $\frac{\text{SO}_2}{\text{O}_3} = \eta$
1,4	1-й <i>л</i>	0,1 — 0,05	22,5	6,74	2,9
	2-й "	0,05 — 0,02	7,35	7,44	0,99
	3-й "	0,02 — 0,01	6,75	7,3	0,90
4,2	1-й <i>л</i>	0,1 — 0,05	24,85	21,82	1,14
	2-й "	0,05 — 0,02	20,5	21,5	0,95
	3-й "	0,02 — 0,01	13,2	20,7	0,64

## Резюме

1. Изучено окисление озонем растворов  $\text{SO}_2$  в воде различной концентрации. Показано, что коэффициент стехиометрии (число молей окисленной  $\text{SO}_2$  на 1 моль истраченного озона) для концентрации озона в газе около 1% изменяется в пределах от 1 до 5, в зависимости от концентрации  $\text{SO}_2$  (от 0,02 до 0,5 н.).

2. Изучено окисление растворов  $\text{SO}_3$  в воде в зависимости от концентрации озона в газе. Показано, что для каждой концентрации  $\text{SO}_2$  в воде существует определенная концентрация озона в газе, при которой стехиометрический коэффициент оказывается максимальным.

Максимальное значение стехиометрического коэффициента было получено 9-кратное, т. е. в  $1\frac{1}{2}$ —2 раза больше, чем получали ранее работавшие авторы (Brinet и др.).

3. Изменение стехиометрического коэффициента в широких пределах в зависимости от условий осуществления процесса и большое значение его (9-кратное) подтверждают предположение о цепном характере реакции между  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ .

Поступило в Редакцию  
25 января 1934 г.



# ВОПРОСУ О ПОЛОЖЕНИИ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ В КООРДИНАТАХ $\sigma$ — $c$ <sup>1</sup>

Р. В. Мерцлин

Лаб-рия общей химии Академии наук СССР

Хорошо известно, что с понижением температуры в расслаивающихся двойных системах с верхней критической температурой расслаивания происходит уменьшение взаимной растворимости компонентов; наряду с изменением весовых количеств отдельных слоев идет непрерывный процесс обогащения их отдельными компонентами.

Ранее мы указывали уже,<sup>2</sup> что такой случай может осуществиться лишь при наличии расходящихся с понижением температуры температурных кривых поверхностного натяжения компонентов жидкой системы, т. е. только в том случае, когда первое с большим значением поверхностного натяжения имеет и больший температурный коэффициент. Тогда при некоторой, вполне определенной для данной системы, разности поверхностных натяжений компонентов наступает явление расслаивания. Обычно, наблюдаемая разность составляет 30—40 эрг/см<sup>2</sup>, т. е. колеблется в довольно узком интервале значений.

В тех же системах, где при разности указанного порядка, тем не менее не наступает явление расслаивания, мы всегда констатируем наличие взаимодействия между компонентами в той или иной форме. В водных системах обычно это свойственно первым членам гомологических рядов и связано, поскольку об этом свидетельствует вся совокупность наших знаний об этих системах, с определенным взаимодействием между компонентами с образованием сольватов. Так, например, метиловый спирт не дает расслаивающейся системы с водой, несмотря на значительную разность поверхностных натяжений, составляющих для 25° 50,04 эрг/см<sup>2</sup><sup>3</sup> и возрастающую с дальнейшим понижением температуры. Однако, геометрическая форма изотермы поверхностного натяжения этой системы, не показывающая достаточно резко разграниченных активной и неактивной частей, свойственных изотермам активной температурной области, явно свидетельствует об образовании комплексов и объясняет тем самым неподчинение этой системы трактуемой закономерности. Аналогичные отношения мы встречаем и в других гомологических рядах. Итак, только в тех случаях, когда геометрический характер изотерм поверхностного натяжения нормален, т. е. изотерма состоит из достаточно резко выраженной активной и неактивной части, мы должны ожидать, при дальнейшем понижении температуры, явления расслаивания.

Анализируя имеющийся в литературе экспериментальный материал по изотерме поверхностного натяжения, пересеченных областью расслаивания,<sup>4</sup> легко видеть,

<sup>1</sup> Поверхностное натяжение — концентрация.

<sup>2</sup> Р. В. Мерцлин и Н. А. Трифонов. О температурной зависимости поверхностного натяжения двойных систем. Ж. Ф. Х. (в печати).

<sup>3</sup> J. Chem. Soc. 2091 (1932).

<sup>4</sup> Whatmough, Zts. phys. Ch. 39, 178 (1902); Г. Н. Антонов, О натяжении на границе двух несмешивающихся жидкостей в состоянии равновесия, 1914; Reynolds, J. Chem. Soc. 119, 760, 1921; А. Б. Таубман, Ж. О. Х. (8—9), 1, 1039 (1931).

что положение на них точек, отвечающих взаимно-насыщенным растворам, всецело определяется температурной областью исследования, причем общая ситуация рисуется следующим образом.

При некоторой определенной разности поверхностных натяжений на изотермы и именно — на ее неактивной части, появляется критическая точка (рис. 1). При дальнейшем понижении температуры изотермы уже пересекают область расслаивания и, следовательно, на них появляется разрыв, величина которого соответствует ширине области расслаивания при данной температуре. Так как взаимная растворимость компонентов падает, то, следовательно, величина разрыва растет. Одна из пограничных точек сдвигается в сторону компонента с меньшим, а другая — в сторону компонента с большим значением поверхностного натяжения. Соединяя непрерывными кривыми пограничные точки разрыва отдельных изотерм, мы, как легко видеть из рис. 1, получим область расслаивания в системе координат: состав — поверхностное натяжение. Одна из ветвей этой области,  $km$  (рис. 1), начинается

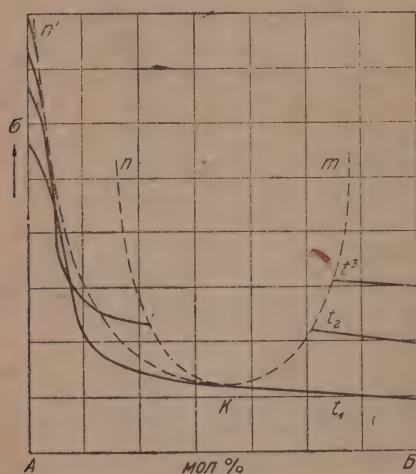


Рис. 1.

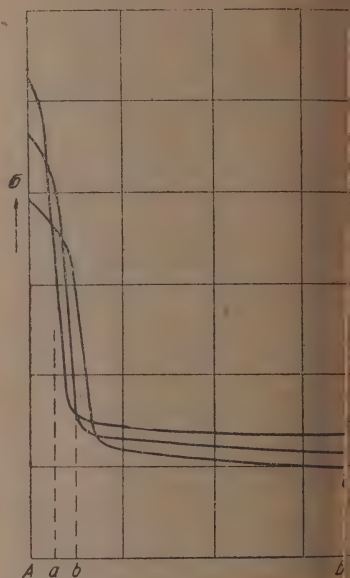


Рис. 2.

у критической точки  $k$  и с понижением температуры все более и более приближается к ординате чистого компонента  $B$ , поверхностно активного в отношении другого компонента  $A$  этой системы. Эта ветвь кривой растворимости всегда пересекает все изотермы в их неактивной части, и вследствие этого значения поверхностного натяжения пограничных растворов растут сравнительно незначительно, как температурные коэффициенты поверхностного натяжения всех растворов, концентрированных в отношении поверхностно-активного компонента  $B$ , очень близки между собою и близки к значениям, свойственным чистым веществам, т. е. порядка  $0,08—0,12 \text{ эрг/см}^2$ .

Изменение в составе пограничного слоя мало сказывается на изменении поверхностного натяжения, которое главным образом определяется температурой. Что же касается другой ветви кривой расслаивания, то мы можем предвидеть различные случаи ее расположения на нашей диаграмме.

Случай первый (рис. 1, кривая  $kn$ ). Концентрация второго слоя изменяется с понижением температуры. Вследствие этого, пограничный слой остается на неактивной части изотермы. Активные ветви изотерм осуществляются практически и, в соответствии с более крутым падением их при уменьшении температуры, может произойти пересечение отдельных изотерм, приводящее даже к обратному расположению их на некотором участке диаграммы (см. рис. 2, участок  $ab$ ).



Случай второй (рис. 1, кривая  $kn'$ ). Концентрация второго слоя резко отличается в отношении неактивного компонента  $A$ . Тогда, если начальная часть той расслаивания пересекает изотермы в их неактивных частях, то может случиться, что в дальнейшем эта кривая будет пересекать уже активные ветви изотерм. Последнее может произойти, вообще говоря, только тогда, когда температурный коэффициент растворимости компонента  $B$  ( $\frac{\partial c}{\partial T}$ ) будет больше температурного коэффициента его активности ( $\frac{\partial g}{\partial T}$ ). Действительно, хорошо известно, что активность разбавленных растворов в отношении активного компонента с понижением температуры возрастает и при том так, что максимум активности, все более увеличивающийся по своей абсолютной величине, сдвигается в сторону более разбавленных растворов,<sup>1</sup> т. е. активная часть изотерм все более круто падает к оси ординат и одновременно место перехода изотермы в неактивную часть, почти параллельную оси состава, располагается все ближе к ординате неактивного компонента. Таким образом, если кривая растворимости пойдет более быстро в сторону компонента  $A$ , чем место перехода изотермы в неактивную часть, то пограничные точки расслаивания перейдут, начиная с некоторой температуры, на активную часть изотерм. Так как температурные коэффициенты поверхностного натяжения для активных растворов сильно зависят как от температуры, так и от концентрации, то, следовательно, поверхностное натяжение пограничных растворов в этом случае будет зависеть не только от температурного коэффициента, но и от изменения концентрации, а так как последняя в данном случае достаточно быстро падает, то поверхностное натяжение пограничных растворов должно быстро возрастать. Вследствие этого практически не будет осуществляться все большая и большая часть активного участка изотерм (см. верхнюю часть рис. 1). Непосредственным следствием последнего обстоятельства является невозможность взаимного пересечения изотерм различных температур между собою, которое неминуемо наступает, если активные участки изотерм практически осуществляются в широком температурном диапазоне, как то имеет место в первом случае. Далее легко понять, что при некоторой достаточно низкой температуре пограничная точка кривой расслаивания будет располагаться ближе к ординате компонента  $A$ , чем точка перегиба изотерм поверхностного натяжения. Тогда мы должны наблюдать интересное явление лишь в том случае, если влияние поверхностно-активного вещества  $B$  на поверхностное натяжение компонента  $A$ . Это влияние может сказываться тогда лишь при увеличении температуры. В соответствии с характером расположения второй ветви кривой расслаивания (вначале на неактивных, а при более низкой температуре — на активных частях изотерм) найдется разность поверхностных натяжений (на границе с собственным компонентом) пограничных растворов. Именно, при расположении обоих растворов на неактивной части изотерм мы должны наблюдать лишь небольшую разность, уменьшающуюся с увеличением и возрастающую с уменьшением температуры. Скорость изменения ее будет особенно велика, начиная с момента перехода одного из пограничных слоев на активную ветвь изотермы.

Приведем теперь некоторые экспериментальные данные по поверхностному натяжению систем с расслаиванием и постараемся обсудить их с высказанной точки зрения. Предварительно заметим, однако, что в литературе встречается очень мало данных, касающихся взаимной растворимости мало растворимых веществ и их поверхностной активности; имеющиеся же данные, полученные различными авторами, как сильно отличаются друг от друга как в определении границ взаимной растворимости, так и в величинах поверхностной активности.

Г. Н. Антоновым<sup>2</sup> было исследовано поверхностное натяжение пограничных слоев системы: изобутиловый спирт — вода при температуре около 20°, причем поверхностное натяжение одного слоя равным 22,45 эрг/см<sup>2</sup>, а другого —

<sup>1</sup> П. А. Ребиндер, Труды I съезда физиков, Москва, декабрь 1926 г.

<sup>2</sup> Loc. cit.



23,90 эрг/см<sup>2</sup>. Таким образом разность составляет всего 1,45 эрг/см<sup>2</sup> и свидетельствует о том, что оба раствора лежат на неактивной части изотермы. К сожалению, автором не исследовано поверхностное натяжение пограничных слоев в широком температурном интервале, что представляло бы несомненный интерес, и, по видимому, им была изучена изотерма, проходящая через область расслаивания, показывающую увеличение растворимости с понижением температуры. Так, по данным автора, растворимость изобутилового спирта составляет при 20° около 2% в то время как по данным А. Michels'a<sup>1</sup> при 58° имеет место минимальная растворимость в 0,07%. Наконец, недавние исследования Е. Jäneske так же подтверждают такой характер кривой растворимости. Итак, если с повышением температуры растворимость так резко уменьшается, а активность падает, то водный (пограничный) слой должен с повышением температуры расположиться на активной части изотермы, и только после прохождения минимума растворимости, при приближении к критической температуре растворимости, должен вновь перейти на неактивный участок изотермы. Таким образом, разность поверхностных натяжений слоев должна показать максимум, соответствующий минимуму растворимости. Если при минимальной концентрации пограничный слой расположится ближе к ординате воды, чем точка перегиба изотермы (см. выше), то изобутиловый спирт в некотором интервале температур должен оказаться веществом малоактивным. С повышением температуры и с понижением температуры его активность, очевидно, будет возрастать. На этом примере можно убедиться в том, что сравнение активности веществ при одинаковых температурах, как это делают некоторые авторы,<sup>2</sup> весьма условно, и подсчет молекулярного понижения поверхностного натяжения без учета указываемых обстоятельств может привести к неправильным выводам.

Более простой случай мы имеем в системе: анилин — амилен, исследованной Д. П. Коноваловым<sup>3</sup> по растворимости и Г. Н. Антоновым по поверхностному натяжению при 19,3°. Им же дополнительно измерены поверхностные натяжения пограничных слоев при 0, 5, 11 и 13°.

Эти данные и вычисленные из них разности даются в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

t°	$\sigma$ анилиновый слой	$\sigma'$ амиленовый слой	$\sigma - \sigma'$
13	19,20	18,82	0,38
11	19,5	18,87—19,03	0,63—0,47
5	21,11	18,64	2,47
0	22,43	18,81	3,62

ТАБЛИЦА 2

t°	$\sigma_1$ водный слой	$\sigma_2$ феноло- вый слой	$\sigma_1 - \sigma_2$
71	38,81	38,81	0,00
60	39,70	39,49	0,21
50	40,43	40,19	0,24
40	41,24	40,74	0,50
30	42,06	41,64	0,42

Как видим, поверхностное натяжение амиленового слоя почти постоянно, несмотря на понижение температуры на 13°. Ожидаемого увеличения поверхностного натяжения мы не наблюдаем вследствие того, что амиленовый предельный слой очень быстро передвигается в сторону точки перегиба, находящейся на неактивной части изотермы. Растворимость анилина в амилене уменьшается на 31,4% при уменьшении температуры на 10,6°.

С другой стороны, мы наблюдаем повышение поверхностного натяжения анилинового слоя. Если учесть, что это повышение складывается из общего повышения поверхностного натяжения с понижением температуры и из изменения положения

<sup>1</sup> Akad. Wetensch. Amsterdam. 31, 53 (1922).

<sup>2</sup> J. Chem. Soc. 1629—48 (1931).

<sup>3</sup> Ann. Phys. (4), 10, 375 (1903).

раничного состава на изотерме, то мы должны будем констатировать положение сливочного слоя при  $0^\circ$  уже на активной части изотермы. Предполагаемый характер изотермы при  $0^\circ$  изображен на рис. 3 пунктиром. Из него видно также, что слив, повидимому, обладает очень небольшим температурным коэффициентом поверхностного натяжения и, во всяком случае, значительно меньшим, чем у анилина, как это должно быть при наличии в системе анилин — аминен верхней критической температуры растворения.

Система фенол — вода ведет себя аналогично разобранным случаям. Действительно, видно из экспериментальных данных Н. Антонова, приводимых в табл. 2, расслаивание начинается на неактивной части изотермы. Однако, и при понижении температуры, вследствие незначительного уменьшения взаимной растворимости, водный слой должен оставаться на той же части.

Так, по данным Rothmund'a<sup>1</sup> при охлаждении с  $60$  до  $30^\circ$  растворимость фенола в воде уменьшается всего на  $8,18\%$ . Анилин же с  $40^\circ$ , уменьшение растворимости весьма незначительно и составляет приблизительно  $0,06\%$  на  $1^\circ$ . Уже из взаимного расположения изотерм поверхностного натяжения разбавляемой системы и области расслаивания (случай первый) следует, что при понижении температуры водный поверхностный слой не попадает на активную ветвь изотерм. Следовательно эти части изотермы будут осуществляться полностью, а так как активность фенола с понижением температуры сильно возрастает, то изотермы должны пересекать друг друга, вследствие чего мы будем наблюдать для этой системы так называемые аномальные изотермы с обратным расположением изотерм или (что то же, при перенесении результатов в систему координат: поверхностное натяжение — температура) S-образный ход изотерм.<sup>2</sup> Измерения действительно подтверждают сказанное.

ТАБЛИЦА 3

Вес. % пара-толуидина	Т-ра расслаивания
3,51	119
2,52	91,5
2,01	73,5

Из экспериментальных данных авторов следует, что при уменьшении температуры с  $80$  до  $0^\circ$  активность пара-толуидина возрастает в три раза, концентрация наиболее насыщенного раствора уменьшается в  $1,3$  раза, растворимость же, как то следует из этих данных, приводимых в табл. 3, уменьшается всего в  $1,24$  раза.

Как указывалось нами выше, при расположении одного из слоев на активной части изотермы мы должны наблюдать или сильную активность вещества (при расположении точки расслаивания ниже точки перегиба изотермы, рис. 4, фиг. а),

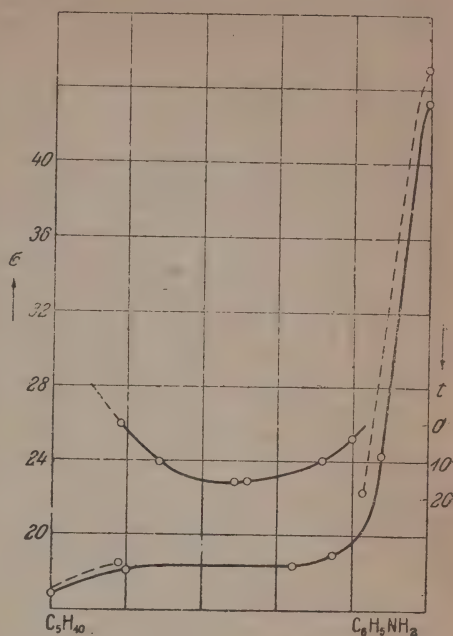


Рис. 3.

Существование такой же аномальной области констатировали П. А. Ребиндер и А. Б. Таубман в системе: пара-толуидин — вода.<sup>3</sup> На основании предыдущего, можно было заключить, что и в этой системе аномальная область обязана своим существованием незначительному изменению растворимости пара-толуидина с уменьшением температуры и сравнительно значительному увеличению активности. Действительно, из экс-

<sup>1</sup> Landolt, Physiko-Chemische Tabellen, 1924.

<sup>2</sup> П. А. Ребиндер, loc. cit.

<sup>3</sup> Zts. phys. Ch., A. 147, Heft. 3.



или же почти полное отсутствие влияния поверхностно-активного вещества на поверхностное натяжение неактивного компонента (при расположении точки распада выше точки перегиба изотермы, рис. 4, фиг. 6). В связи с наблюдаемым в первом случае сильным влиянием концентрации поверхностно-активного вещества на поверхностное натяжение растворов, экспериментально установить этот случай

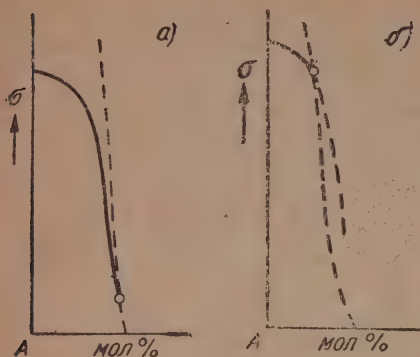


Рис. 4.

хранения им же было получено значение в  $70,6 \text{ эрг/см}^2$ , т. е. близкое к указанному А. Б. Таубманом. Этот случай изучал Рейнольдс,<sup>1</sup> получивший значение  $63,2 \text{ эрг/см}^2$ , т. е. порядка, указываемого Г. Н. Антоновым.

Повидимому, метод исследования, примененный А. Б. Таубманом в данном случае, не обеспечил постоянства состава исследованного им раствора, и испарение бензола из равновесного водного слоя вызвало сильное повышение поверхностного натяжения.<sup>2</sup>

### Выводы

1. На основании закономерного изменения с температурой точек перелома на изотермах поверхностного натяжения и геометрического характера кривых распада в двойных системах, сделана попытка выяснить вид изотерм поверхностного натяжения в области распада с верхней критической температурой.

2. Выяснено, что так называемая аномальная область на диаграммах: поверхностное натяжение — состав, т. е. область с обратным расположением изотерм обуславливается сильным возрастанием с понижением температуры активного поверхностно-активного вещества при наличии малого температурного коэффициента растворимости.

Поступило в Редакцию  
5 февраля 1934 г.

<sup>1</sup> J. Chem. Soc. 119, 460, 1921.

<sup>2</sup> В работе Н. А. Трифонова (Электропроводность, поверхностное натяжение, трение и плавкость некоторых двойных систем, Изв. Пермского биол. н.-и. вып. 7—8) имеется указание на возможность подобного рода явлений при измерении методом наибольшего давления пузырьков.



## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Вследствие того, что доставляемые в Редакцию Журнала Общей Химии статьи общей сложности значительно превышают по своему объему предоставленный журналу листаж, Редакция вынуждена, с одной стороны, отбирать для печати только более проработанные исследования, а с другой стороны требовать от авторов сжатого, четкого изложения.

Из-за ограниченности листаж Журнала вытекает и второе требование к авторам: не посылать в Журнал статей, направленных также в другие журналы, сборники и т. п., хотя бы и в несколько измененном виде. Обнаружение таких случаев заставит Редакцию впредь отказываться от принятия статей от данного автора.

Редакция предлагает авторам строго соблюдать следующие правила.

1. Рукопись должна быть четко переписана на машинке на одной стороне листа двумя интервалами, с оставлением чистых полей (3—4 см), причем в Редакцию выдается не копия, а первый экземпляр. Страницы рукописи должны быть пронумерованы. На рукописи должен быть указан точный адрес автора.
2. В конце статьи должны быть даны краткие выводы из работы.
3. Рисунки должны быть даны в совершенно отчетливом виде и выполнены на хорошей бумаге или кальке в туши. Все надписи и обозначения на рисунках и графиках должны быть сделаны по-русски и выполнены карандашом.
4. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены: фамилия автора, название статьи и страница, к которой относится рисунок. На соответствующей странице рукописи должно быть указано место рисунка.
5. Все иностранные имена должны быть даны в русской транскрипции. Оригинальная транскрипция фамилий дается, как правило, в указателе литературы в конце статьи. Цитаты должны заключать инициалы и фамилию автора, название журнала, номер, страницу и год.
6. Все сокращения должны быть однообразны; не принято употребление сокращенных слов, кроме общеупотребляемых (т. е., и т. д., и т. п.).
7. В названиях журналов придерживаться следующих сокращений:

### Журналы:

American Chemical Journal  
Annales de Chimie  
Annalen der Physik  
Blätter zu d. Annalen der Physik  
Mittheilungen der Deutschen Chemischen Gesellschaft  
Chemische Zeitschrift  
Bulletin of the Bureau of Standards  
Bulletin de la société chimique de Belgique  
Bulletin de la Société chimique de Paris  
Chemical News  
Chemiker-Zeitung  
Chemisches Zentralblatt  
Comptes rendus hebdomadaires de séances de l'Académie des Sciences (Paris)  
Electrochemische Zeitschrift  
Gazzetta chimica italiana  
Lehrbuch des anorganischen Chemie  
Monatsschrift für Chemie  
Monatsschrift für Radioaktivität u. Elektronik  
Proceedings of the American Chemical Society  
Proceedings of the chemical Society, London  
Proceedings of Chemical Physics  
Revue de Chimie physique  
Journal of Physical Chemistry  
Zeitschrift für praktische Chemie

### Сокращения:

Am. Chem. J.  
Ann. Chim.  
Ann. Phys.  
Ann. Phys. Beibl.  
Ber.  
Bloch. Z.  
Bl. Bur. Stand.  
Bl. Soc. chim. Belg.  
Bl. Soc. chim.  
Chem. N.  
Ch. Ztg.  
Zbl.  
C. r.  
Elch. Zs.  
Gazz.  
Gm. Kr.  
Helv. chim. Acta  
Jb. Rad.  
J. Am. Soc.  
J. Chem. Soc.  
J. Chem. Phys.  
J. Chim. Phys.  
J. Phys. Chem.  
J. pr. Ch.

Kolloidzeitschrift  
 Justus Liebigs Annalen d. Chemie  
 Atti delle Reale Accademia dei Lincei  
 Metallurgie  
 Monatshefte f. Chemie  
 Nature (London)  
 Die Naturwissenschaften  
 Pflüger's Archiv für Physiologie  
 Philosophical Transactions of the Royal  
 Society of London  
 Physical Review  
 Physikalische Zeitschrift  
 Annalen der Physik und Chemie, heraus-  
 gegeben von Poggendorff  
 Proceedings of the Chemical Society  
 (London)  
 Proceedings of the Royal Society (London)  
 Le Radium  
 Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas  
 Scientific Papers of the Bureau of Standards  
 Stahl und Eisen  
 Annalen der Physik und Chemie, herausge-  
 geben von Wiedemann  
 Zeitschrift f. allgemeine u. anorganische  
 Chemie  
 Zeitschrift f. analytische Chemie  
 Zeitschrift f. angewandte Chemie  
 Zeitschrift f. Elektrochemie  
 Zeitschrift f. physikalische Chemie, Stöchio-  
 metrie und Verwandtschaftslehre  
 Zeitschrift f. physiologische Chemie.

Koll. Z.  
 Lieb. Ann.  
 Atti Linc. Mem.  
 Met.  
 Monatsh.  
 Nature  
 Naturw.  
 Pflüg. Arch.  
 Phil. Trans.  
 Phys. Rev.  
 Phys. Z.  
 Pogg. Ann.  
 Pr. Chem. Soc.  
 Pr. Roy. Soc.  
 Radium  
 Rec. trav. chim.  
 Sci. Pap. Bur. Stand.  
 Stahl Eisen  
 Wied. Ann.  
 Z. allg. anorg. Ch.  
 Z. anal. Ch.  
 Z. ang. Ch.  
 Z. Elektroch.  
 Z. phys. Ch.  
 Z. physiol. Ch.

#### 8. Результаты анализов сообщать следующим образом:

..... 2 веш.: ..... 2 CO<sub>2</sub>; ..... 2 H<sub>2</sub>O  
 Получено %: C ..... ; H .....  
 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Вычислено %: C ..... ; H .....

[Аналитические данные для N, S и галогенов излагать аналогично).

9. В метрических обозначениях придерживаться следующих сокращений: граммы — г, килограммы — кг, сантиметр — см, квадратный сантиметр — см<sup>2</sup>, кубический сантиметр — см<sup>3</sup>.

10. Все математические обозначения и формулы (латинский шрифт) внутри текста должны быть написаны чернилами совершенно четко и подчеркнуты волнистой линией. Обозначения из греческого и готического шрифта необходимо обвести кружком красным карандашом. Знаки log, тригонометрических функций, предела и химические обозначения не подчеркиваются.

Редакция оставляет за собой право возвращать авторам рукописи, не удовлетворяющие вышеуказанным требованиям.

#### О корректуре

11. Статья, поступающая в редакцию, должна быть представлена в совершенно обработанном виде.

12. Изменения и добавления в корректурах допускаются лишь в исключительных случаях и только в гранках.

13. Совершенно не допускается внесение авторами каких-либо вставок, дополнений и изменений в корректуру сверстанных листов.

14. В случае невозвращения авторами корректуры в условный срок Редакция держит корректуру своими средствами.

Адрес редакции: Ленинград 164, Университетская наб., 7—9, Университет, Импульсная лаборатория.

Отв. редакторы: Д. И. Лещенко и А. Е. Фаворский. Техн. редактор А. В. Смирнова.

Индекс Т-Т-60. Тираж 3235. Сдано в набор 9/1 1935 г. Подп. в печать 10/III 1935 г. Формат бумаги 72×105. Авторск. лист. 1. Бум. лист. 5+3 вклейки. Печ. зн. 16000. Выход в свет март 1935 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина, Ленинград, ул. Моисеенко, 10.



UNIVERSITY OF ILLINOIS  
LIBRARY-CHEMISTRYО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ  
С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Р. В. Мерцлин

Лаб-рия общей химии Академии наук СССР

Многочисленными экспериментальными работами ряда исследователей были обнаружены для двойных жидких систем два основных типа расслаивания. С одной стороны, у некоторых расслаивающихся систем было найдено увеличение температурой взаимной растворимости компонентов, приводящее к полной растворимости их, начиная с так называемой верхней критической температуры; с другой стороны, были найдены и такие системы, в которых взаимная растворимость компонентов с температурой не увеличивается, а уменьшается. В последнем случае полная растворимость веществ может быть осуществлена лишь при охлаждении до называемой нижней критической температуры.

Известным и до сих пор общепризнанным обобщением этих двух диаметрально-противоположных фактов является предположение о замкнутом характере любой расслаивания, имеющей, следовательно, в общем случае и верхнюю и нижнюю критическую температуру.

Это общее предположение опирается на ряд экспериментальных исследований. Впервые, первоначально Гудзоном<sup>1</sup> на системе: вода—никотин, а затем Флашнером,<sup>2</sup> Мак-Эвеном и Тиммермансом<sup>3</sup> на некоторых других системах была обнаружена замкнутая область расслаивания. Далее было неоднократно устанавливалось, что для систем с верхней критической температурой, начиная с некоторого момента, увеличение взаимной растворимости компонентов не только при повышении, но и при понижении температуры; обратно, для систем с нижней критической температурой растворимость возрастает не только при уменьшении, но и при увеличении температуры. Таким образом, на этих кривых расслаивания были обнаружены максимумы растворимости, свидетельствующие о замкнутом характере их, целиком осуществляющемся из-за кристаллизации в первом случае и критических явлений — во втором.

Несмотря на то, что описываемое явление представляет значительный интерес, известно попыток вскрыть те процессы, несомненно имеющие общий характер, которые, развиваясь, приводят системы к расслаиванию, а при своем дальнейшем непрерывном развитии вновь возвращают их в гомогенное состояние. Далее указанным выше геометрическим обобщением, талантливо использованного Шрейнекером при разработке геометрии гетерогенного равновесия, исследователи пошли. Причину этого надо несомненно искать в том, что каждой данной теме присущи свои собственные индивидуальные черты, подчас сильно маскирующие и затрудняющие выявления общего характера процессов. Только учитывая различие общего и частного, мы можем приблизиться к разрешению этой задачи.

<sup>1</sup> Hudson, Zts. phys. Ch. 47, 113 (1904).

<sup>2</sup> Flaschner, Proc. Chem. Soc. 24, 119; J. Chem. Soc. 93, 1000; 95, 668.

<sup>3</sup> Timmermans, Dissertation, Brussel 1911.



Нам представляется возможным это сделать помощью физико-химического анализа соответствующих систем. Действительно, как известно, те или иные физические свойства систем являются определенными функциями состава этих систем. Выявленные геометрически в соответствующих координатах, они дают нам подчас характерные кривые — изотермы, позволяющие во многих случаях констатировать, так сказать в ее статике, химический характер изучаемой системы. Деформация же изотерм данного свойства при изменении факторов равновесия, т. е. изучение их в динамике, позволяет нам подойти и к пониманию некоторых процессов, происходящих в данной системе не только в условиях изменения ее состояния, но и в ее статике. Напр., изучение вязкости рациональных систем дает явное указание на химическое взаимодействие компонентов, но только температурная зависимость ее, позволяющая судить о термической устойчивости этих соединений, вскрывает одновременно и их ассоциацию,<sup>1</sup> т. е. процесс, происходящий и без изменения факторов равновесия. Далее, сложная физико-химическая природа систем отражается на изотермах различных ее физических свойств всегда специфическим образом, позволяющим выявлять новые стороны взаимоотношений компонентов. Таким образом, „для правильного и глубокого понимания всех особенностей взаимоотношений между компонентами жидкой системы, совершенно необходимо комплексное изучение ее, т. е. одновременное измерение различных свойств и притом, по возможности, — при широком изменении условий равновесия“.<sup>2</sup>

Эти общие методические указания мы и можем применить к расслаивающимся системам, что позволит определить их характер и изменение его в зависимости от факторов равновесия. Сравнение же полученных данных позволит нам выяснить общность процессов, так и учесть влияние индивидуальных особенностей, присущих только данной системе и обуславливающих те или иные ее специфические черты.

Когда мы сравниваем между собой две различные системы, то мы не можем обойти вопроса о корреспондирующих состояниях, выбор которых представляет собой часто большие трудности вследствие изменчивости взаимоотношений компонентов в зависимости от факторов равновесия. Однако, в нашем случае этот вопрос разрешается просто, так как естественно считать состояния систем возле нижней или верхней критической температуры корреспондирующими, предполагая, что только общие причины, аналогично развиваясь, могут привести и к общим следствиям.

Не считая пока возможным касаться разрешения всего вопроса в целом, мы полагаем, что накопилось уже достаточно экспериментальных данных для выяснения природы расслаивающихся жидких систем с нижней критической температурой. В дальнейшем мы постараемся выявить те общие процессы, которые развиваются в этих системах, начиная с температур плавления, и приводят их в гетерогенное состояние.

В настоящее время известен целый ряд жидких систем с нижней критической температурой. Это будут следующие системы: вода—никотин; вода—2-метилпиперидин; вода—3-метилпиперидин; вода—4-метилпиперидин; вода— $\beta$ -пиколин; вода—2,6-лутидин; вода—метилэтилкетон; вода—диэтиламин; вода—триэтиламин; вода—3-коллин; вода—хлораль; вода—бромаль.

Мы позволим себе сюда же отнести системы: вода—пиперидин и вода—пиперидин, которые также показывают тенденцию к расслаиванию с нижней критической температурой.<sup>3</sup>

Легко видеть, что все эти системы содержат одним из компонентов воду. Было бы, однако, ошибочным считать, что только водные системы способны к

<sup>1</sup> Н. А. Трифонов, Электропроводность, поверхностное натяжение, внутреннее трение и плавкость некоторых двойных систем, Изв. Пермского биол. н.-исслед. ин-та, т. VII, вып. 7-8, 1931 г.

<sup>2</sup> Н. А. Трифонов, Ф.-х. анализ жидких систем, „Природа“ 1, 1934 г.

<sup>3</sup> Изучение явлений расслаивания в этих системах составит предмет отдельной статьи.

таиванию данного типа; весьма возможно, что и в неводных системах мы можем встретиться с теми же взаимоотношениями и аналогичными процессами, как и во всех перечисленных водных системах.

Перейдем к характеристике последних систем, полученных на основании изучения их методом плавкости. К сожалению, далеко не для всех них известны диаграммы состояния, но все изученные системы (вода—хлораль, вода—бромаль, вода—триэтиламин, вода—пиридин, вода—диэтиламин) неизменно показывают наличие определенных химических соединений (гидратов) и притом находящихся в состоянии некоторой диссоциации (см. табл. 1). Для неизученных систем мы, на основании других их физических свойств, тем не менее можем сделать вывод, что для них диаграммы плавкости должны быть аналогичны, т. е. отвечать наличию одного или нескольких гидратов со значительной степенью диссоциации при т. пл. Действительно, это заключение вытекает из исследования их вязкости, одного из хорошо изученных свойств двойных систем, позволяющего судить не только об отсутствии или наличии химических соединений в данной системе, но и об их термической устойчивости.<sup>1</sup> Исследования по вязкости известны для систем: вода—коктин,<sup>2</sup> вода—хлораль,<sup>3</sup> вода—бромаль,<sup>4</sup> вода—пиридин<sup>5</sup>, вода—пиперидин,<sup>6</sup> вода—триэтиламин.<sup>7</sup> Изотермы этого свойства неизменно выражаются кривыми максимумом, не отвечающим рациональному отношению компонентов и смещающимися с температурой; характерен для них также и высокий температурный коэффициент. Таким образом, все эти системы могут быть отнесены к иррациональному типу.

Лично мы установили дополнительно аналогичный характер для системы: коллидин—вода, исследовав ее вязкость при 15°. В виду того, что эта система впервые исследуется по данному свойству, приведем ниже полученные нами результаты<sup>7</sup> (см. табл. 2).

Итак, измерения вязкости вполне подтверждают данные термического анализа, уже указывая на существование разрушающихся с увеличением температуры определенных, повидимому, сольватированных гидратов, что следует из максимума термического коэффициента вязкости. При наличии этих общих свойств, отдельные системы обладают и своими индивидуальными чертами, сказывающимися в различных величинах термических коэффициентов, в абсолютных величинах вязкости, положении максимума и степени его смещения с температурой.

Как показали работы Н. А. Трифонова и его сотрудников,<sup>8</sup> поверхностное натяжение является также весьма характерным свойством двойных систем в частности систем иррациональных.

Этими работами геометрически было установлено, что диссоциирующему жидкой фазе соединению отвечает изотерма, имеющая или размытый максимум (одной касательной) или же точки перегиба. Приняв во внимание большое значение поверхностного натяжения воды, значительно превосходящее таковое большинства органических соединений, надо ожидать для разбираемых систем диаграмм следного типа.

<sup>1</sup> Dunstan, Zts. phys. Chem. 49, 590 (1904), 51, 732 (1905); 56, 370 (1906); Н. Курнаков и С. Жемчужный, Ж. Р. Х. О. 44, 1964 (1912); Н. Курнаков и И. Квят, Р. Х. О. 44, 379 (1912); Knietzsch, Ber. 34, 4110 (1910); Н. Курнаков, Д. Кротков, И. Оксман, Ж. Р. Х. О. 47, 558 (1915); Kreman и Ehrlich, Mon. 28, 831 (1907); Курнаков, С. Перельмутер и Ф. Канов, Изв. Петерб. политехн. ин-та 24, (1915).

<sup>2</sup> Tsakalots, (4), 5, 397 (1909).

<sup>3</sup> Н. Курнаков и Н. Ефремов, Ж. Р. Х. О. 45, 329 (1913).

<sup>4</sup> Н. Ефремов, Изв. Ин-та ф.-х. анализа (1), 1, 61 (1919).

<sup>5</sup> Faust, Zts. phys. Chem. 79, 97 (1912).

<sup>6</sup> Частн. сообщ. Н. А. Трифонова.

<sup>7</sup> Tsakalotos, Zts. phys. Chem. 68, 32 (1909).

<sup>8</sup> Н. А. Трифонов, Электропроводность и т. д. Он же, Ф.-х. анализ жидких систем (выше).



ТАБЛИЦА 1  
Физико-химические свойства двойных жидких систем с нижней критической температурой

№№	Наименование систем	Плавоксть	Вязкость	Поверхностное натяжение	Удельный вес	Упругость пара	Электропроводность
1	Вода— $\beta$ -коллин	Не исследована	Максимум	Резко выраженная активная ветвь. На неактивной части двойная узловая точка	Аддитивная прямая	Не исследована	Не исследована
2	Вода—триэтиламин	2 соединения	Максимум	Резко выраженная активная ветвь. Неактивная часть имеет сложный характер	Изотерма выпукла к оси состава	Не исследована	Не исследована
3	Вода — бромаль	1 соединение	Иррациональный максимум	Неисследована	Изотерма выпукла от оси состава	Есть указания на существование изотермы выпуклой от оси состава	Не исследована
4	Вода — хлораль	3 соединения	Иррациональный максимум	Резко выраженная активная ветвь. Неактивная часть сильно приподнята. На ней существуют две точки перегиба	Изотерма с максимумом	Есть указания на существование изотермы выпуклой от оси состава	Резкий максимум со стороны воды
5	Вода — никотин	Не исследована	Максимум	Резко выраженная активная ветвь. Неактивная часть имеет сложный характер	Изотерма с максимумом	Не исследована	Не исследована
6	Вода— пиридин	1 соединение	Иррациональный максимум	Изотерма без особых точек. Сильно приподнятая неактивная ветвь	Изотерма с максимумом	Максимум	Резкий максимум со стороны воды
7	Вода—пиперидин	Не исследована	Максимум	Резко выраженная активная ветвь. В неактивной части двойная узловая точка	Изотерма с максимумом	Не исследована	Резкий максимум со стороны воды



Обратимся к экспериментальным исследованиям. Поверхностное натяжение системы никотин—вода было изучено Sever'ом и Gallanagher'ом;<sup>1</sup> найденная ими изотерма,<sup>2</sup> показывая большую поверхностную активность никотина, имеет сложный характер в своей неактивной части, заключая несколько точек перегиба, что указывает, по мнению авторов, на существование нескольких гидратов. Система вода—хлораль дает изотерму ожидаемого типа.<sup>3</sup> Качественно к ней очень близка изотерма системы пиперидин—вода.<sup>4</sup> Несколько отличный характер от предыдущих имеет изотерма системы пиридин—вода, изученная первоначально Гартлеем, Томасом и Апплбайем<sup>5</sup> и повторно—М. З. Прониной.<sup>6</sup> Несмотря на ожидаемые точки перегиба, ими были получены плавные кривые с резко выраженной активной частью и сильно приподнятой неактивной ветвью.

Однако, геометрически такая изотерма генетически очень близка к типичным иррациональным изотермам, со смещающимися от температуры точками перегиба, так как последние при достаточно высокой температуре исчезнут и изотермы перейдут в плавные кривые именно такого типа. Это хорошо видно на рис. 1, изображающем две фактически измеренные нами при 50 и 75° изотермы системы хлораль гидрата и ающем предполагаемый характер их дальнейшей деформации.

Таким образом, при понижении температуры и для системы пиридин—вода надо ожидать появления на ее изотермах поверхностного натяжения точек перегиба.

Желая убедиться, что и другие системы имеют аналогичные изотермы, мы измерили поверхностное натяжение и изучали его температурную зависимость дополнительно для двух систем:  $\beta$ -коллидин—вода и триэтиламин—вода. Экспериментальные результаты приводятся в табл. 4 и 5 и графически представлены на рис. 2 и 3. Рассмотрим более подробно полученные данные. Изотерма первой системы показывает нам большую поверхностную активность  $\beta$ -коллидина и имеет в своей неактивной ветви точки перегиба, смещающиеся с температурой в сторону лева. Следовательно, эта система по поверхностному натяжению ведет себя идентично системе хлораль—вода, что хорошо видно и из сравнения рис. 1 и 2. Результаты исследования второй системы также указывают на большую поверхностную активность триэтиламина; сложный же характер неактивной части повидимому обусловлен существованием нескольких распадающихся соединений (гидратов).

Из всех приведенных результатов исследования поверхностного натяжения систем нижней критической температурой расслаивания видно, что на ряду с некоторыми общими характерными свойствами, именно большой поверхностной активностью, все они имеют те или иные специфические черты, сказывающиеся на неактивной ветви изотермы.

ТАБЛИЦА 2

Система:  $\beta$ -коллидин—вода. Т-ра 15°

№№	Молекулярный % $C_5H_2(CH_3)_3N$	Удельный вес $d_4^{15}$	Вязкость (в сантипуазах) $\eta_4^{15}$
1	100	0,9302	1,1110
2	80	0,9424	1,8702
3	64,79	0,9523	2,9400
4	43,1	0,9698	5,886
5	30,03	0,9797	7,888
6	0,14	0,9987	1,1604

<sup>1</sup> Sever a. Gallanagher, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1448 (1930).  
<sup>2</sup> Изотерма изучена недостаточно; необходимы повторные измерения.  
<sup>3</sup> Н. А. Трифонов, Loc. cit., Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин, Реф. кл. VI Менд. съезду, **1**, 90 (1932).  
<sup>4</sup> Частное сообщение Н. А. Трифопова.  
<sup>5</sup> Hartly, Chem. Soc. **93**, 588 (1908).  
<sup>6</sup> Н. А. Трифонов, Loc. cit.; Н. А. Трифонов и М. З. Пронина, Реф. докл. VI энд. съезду, **1**, 92 (1932).

Представляет интерес выяснить причину большой поверхностной активности в этих системах. Приняв во внимание, что активность проявляется в очень разбавленных растворах, мы можем найти ключ к ее объяснению в предположении наличия в них значительной электролитической диссоциации гидратов.

Это предположение находит себе подтверждение с одной стороны, в криоскопических измерениях разбавленных растворов хлоралгидрата, давших изотонический коэффициент, близкий к трем,<sup>1</sup> с другой стороны, в больших значениях констант диссоциации аминов.<sup>2</sup> А так как электрометрические измерения А. Н. Фрумкина<sup>3</sup> и измерения поверхностного натяжения водных растворов

так наз. „вальденовских электролитов“, произведенные П. А. Ребиндером,<sup>4</sup> доказали сильно

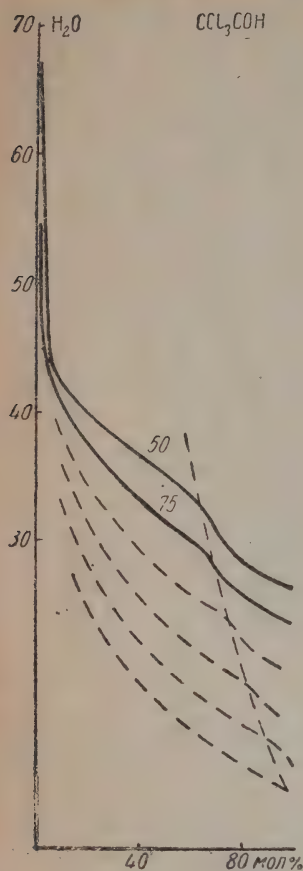


Рис. 1.

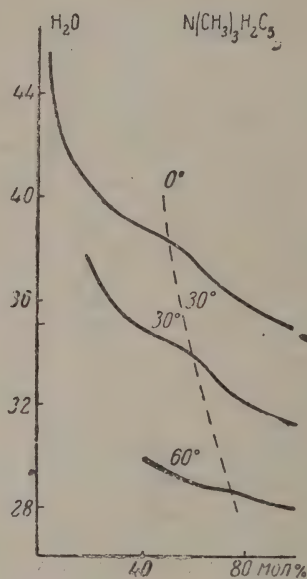


Рис. 2.

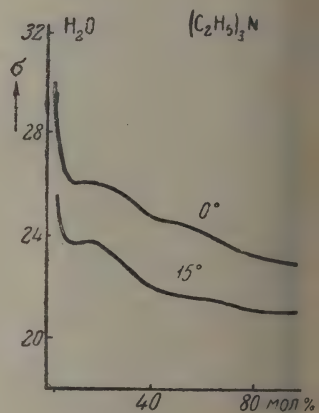


Рис. 3.

поверхностную активность ионов, то естественно считать общей причиной большой поверхностной активности в наших системах адсорбцию ионов, образовавшихся в результате электролитической диссоциации сольватированных гидратов. Исходя же из сложного характера последних, надо полагать, что ориентирующиеся на свободной поверхности ионы имеют постепенно усложняющийся с концентрацией состав, приближающий их к электролитически „недиссоциированному гидрату“. Таким образом, мы считаем, что с изменением состава системы идет постепенный процесс вытеснения с поверхности простых ионов более сложными, заканчивающийся появлением на свободной поверхности электрически нейтральных молекул.

Придя к заключению о наличии в системах сложного электролитического процесса, естественно обратиться к их диаграммам электропроводности, ожидая появления на них максимумов, лежащих с той стороны диаграммы, где проходит активная часть изотермы поверхностного натяжения. Кроме этого, общего для всех

<sup>1</sup> Н. А. Трифонов, Электропроводность и т. д.

<sup>2</sup> Kohlrausch, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1916.

<sup>3</sup> Изв. Химического института им. Карпова 1923 г. и след.

<sup>4</sup> Zts. phys. Ch. 111, 467 (1924).



ТАБЛИЦА 3

Поверхностное натяжение системы:  $\beta$ -коллидин—вода

№	Молекуляр- ный % коллидина	$\sigma_0$	$\sigma_{30}$	$\sigma_{60}$	$\sigma_{80}$
1	100	34,75	31,20	27,82	25,67
2	80	35,89	32,07	28,35	26,09
3	64,79	36,88	33,14	28,67	26,25
4	50	38,48	34,40	29,44	—
5	43,1	38,60	34,82	29,7	26,97
6	30,03	39,70	35,73	—	—
7	17,3	40,81	—	—	—

стем максимума, надо ожидать еще специфических для отдельных систем сглаженных минимумов, отвечающих, как показали работы Н. А. Трифонова, отдельным диссоциирующим соединениям.<sup>1</sup> Действительно, на изотермах электропроводности систем: хлораль—вода, пиридин—вода и пиперидин—вода, изученных Ф. Усть-Качкинцевым,<sup>2</sup> мы находим со стороны воды крутой максимум, переходящий далее в специфическую, для каждой данной системы, кривую.

На некоторых из них мы находим несколько максимумов и минимумов (пиридин—вода), но другие кривые могут быть и очень просты, как то имеет место, например, в системе пиперидин—вода, где специфическая часть изотермы является плавной кривой. Тем не менее, максимум температурного коэффициента электропроводности, приходящийся как раз на эту часть диаграммы, указывает на то, что остота электрохимической картины данной системы только кажущаяся. К сожалению, мы не располагаем сведениями по электропроводности других обсуждаемых систем. Однако, на основании сказанного, надо ожидать и для них аналогичных изотерм.

Как известно, системам со взаимодействием компонентов отвечают изотермы упругости пара с минимумом. Исследования Купен'а и Robson'a<sup>3</sup> далее показали, что при увеличении температуры и наступлении термического распада соединения происходит выпрямление кривой упругости пара. С другой стороны установлено, что в случае распада ассоциированного компонента изотермы являются выпуклыми, выпуклостью обращенными от оси состава. Исходя из этих положений, в наших системах, в зависимости от их индивидуальных свойств надо ожидать изотерм упругостей пара, геометрический вид которых может иметь любой промежуточный характер между указанными выше типами.

Интересно отметить, что изотерма упругости пара системы пиридин—вода является кривой с выпуклостью, обращенной к оси состава и с максимумом,<sup>4</sup> и что изотермы хлораль—вода и бромаль—вода имеют минимумы температур кипения.<sup>5</sup>

Перейдем к изотермам удельного веса. Если на изотермах разобранных выше физических свойств мы могли констатировать некоторые общие процессы и взаимоотношения, то этого нельзя сделать на основании знания изотерм их уд. веса. На настолько резко сказались индивидуальные черты отдельных систем, что совершенно затмили общность идущих в них процессов. Действительно, мы встретимся с самыми разнообразными видами изотерм: аддитивная прямая ( $\beta$ -коллидин—

<sup>1</sup> Н. А. Трифонов, Электропроводность и т. д.

<sup>2</sup> Н. А. Трифонов и В. Ф. Усть-Качкинцев, Реф. докл. VI Менд. съезду 4, (1932).

<sup>3</sup> Phil. Mag. (6) 4, 121 (1902).

<sup>4</sup> Zts. phys. Ch. 79, 97 (1912); Ber. 23, 1587 (1890); Zts. phys. Ch. 35, 129 (1900).

<sup>5</sup> Изв. Ин-та ф.-х. анализа (1) 1, 61, (1919). J, Phys. Chem. 4, 585 (1900); Zts. phys. Ch. 705 (1908).

вода), выпуклость к оси состава (вода—триэтиламин),<sup>1</sup> выпуклость от оси состава (вода—бромаль),<sup>2</sup> кривая с максимумом (вода—хлораль,<sup>3</sup> вода—пиридин)<sup>4</sup>. Не ставя перед собой задачи объяснения индивидуальных черт систем, мы оставим в стороне их подробный анализ и по удельному весу.

Из описанных физических свойств систем с нижней критической температурой расслаивания с несомненностью вытекает не только общность их физико-химической природы, но и общность происходящих в них процессов. Это все системы с химическим взаимодействием компонентов, состоящим в образовании определенных более или (в случае воды—определенных гидратов) менее ассоциированных и сольватированных соединений. Кроме этого, необходимо признать наличие и электростатического взаимодействия.

ТАБЛИЦА 4  
Поверхностное натяжение системы  
триэтиламин—вода

№	Молекулярные % триэтиламина	$\sigma_0$	$\sigma_{15}$
1	100	22,92	21,08
2	80,61	23,19	21,08
3	59,54	24,02	22,59
4	49,44	24,47	22,74
5	39,98	24,70	22,96
6	20,00	25,98	23,64
7	12,75	25,90	23,57
8	4,97	28,16	24,55

литической диссоциации, которая, вследствие сложного характера диссоциирующих объектов, имеет, по всей вероятности, ступенчатый характер, приводящий к образованию ионов различной степени сложности. С повышением температуры указанные процессы развиваются определенным образом: увеличивается термический распад соединения, уменьшается степень его ассоциации и сольватации. Одновременно усиливается и процесс электролитической диссоциации. Необходимо отметить, что к почти аналогичным выводам о физико-химической природе водных растворов аминов пришел Ганч, изучавший коэффициент распределения их между водой и углеводородами и его температурную зависимость.

#### Выводы

1. На основании предположения о том, что системы вблизи критических температур расслаивания находятся в коррелирующих состояниях, сопоставляя физические свойства двойных систем с нижней критической температурой.

2. Установлено, что эти системы могут быть отнесены к иррациональному типу.

3. Показано, что, наряду со специфическими чертами, им присущи некоторые общие свойства.

4. Сделана попытка выяснить их физико-химическую природу и установить общность происходящих в них процессов, приводящих эти системы в результате своего развития к расслаиванию.

Поступило в Редакцию  
5 февраля 1934 г.

<sup>1</sup> Неопубликованные данные Р. В. Мерцлина.

<sup>2</sup> Н. Н. Ефремов, *Loc. cit.*

<sup>3</sup> Ж. Р. Х. О. 45, 329 (1913); *Zts. phys. Ch.* 85, 401 (1913).

<sup>4</sup> Faust, *Loc. cit.*



## ОБ ОБРАЗОВАНИИ И УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ АММИАКАТОВ

Бинайендра Нам Сен (Binayendra Nath Sen)

Калькутта, Индия

В статье, напечатанной в *Nature*<sup>1</sup>, автор указывал на то, что расстояния наибольшего приближения атомов могут быть с успехом применены для выявления того, какие металлы способны реагировать с водой. В последующем сообщении<sup>2</sup> тем же автором было показано, что металлы, обладающие кратчайшим расстоянием между атомами, не меньшим чем  $2,5 \text{ \AA}$ , могут образовывать амальгамы с ртутью, обладающей согласно этому автору кратчайшим расстоянием между атомами, равным  $2,5 \text{ \AA}$ <sup>3</sup>. В настоящей работе автор стремится установить, что и при образовании комплексных аммиакатов расстояния наибольшего приближения друг к другу центрального элемента играют значительную роль и что стойкость таких соединений зависит от этих величин.

Комплексные аммиакаты были получены для целого ряда элементов, а именно: для меди<sup>4</sup>, серебра<sup>5</sup>, кальция<sup>6</sup>, стронция<sup>7</sup>, бария<sup>8</sup>, бора<sup>9</sup>, золота<sup>10</sup>, индия<sup>11</sup>, таллия<sup>12</sup>, лития<sup>13</sup>, натрия<sup>14</sup>, магния<sup>15</sup>, цинка<sup>16</sup>, ртути<sup>17</sup>, кадмия<sup>18</sup>, бериллия<sup>19</sup>, платины<sup>20</sup>, неодима<sup>21</sup>, самария<sup>22</sup>, титана<sup>23</sup>, циркония<sup>24</sup>, церия<sup>25</sup>, тория<sup>26</sup>, олова<sup>27</sup>, ванадия<sup>28</sup>, мышьяка<sup>29</sup>, сурьмы<sup>30</sup>, висмута<sup>31</sup>, хрома<sup>32</sup>, молибдена<sup>33</sup>, урана<sup>34</sup>, марганца<sup>35</sup>, железа<sup>36</sup>, кобальта<sup>37</sup>, никкеля<sup>38</sup>, рутения<sup>39</sup>, родия<sup>40</sup>, палладия<sup>41</sup>, осмия<sup>42</sup>, индия<sup>43</sup>, вольфрама<sup>44</sup>.

Однако, до настоящего времени не существует определенного взгляда относительно способности элементов образовывать эти комплексные соли. Предполагается лишь, что тенденцию к образованию таких комплексных соединений проявляют элементы, относящиеся к переходным рядам периодической системы. Достаточно одного взгляда на список элементов, образующих подобные соединения, чтобы убедиться, что мысль эта неправильна, тем более, что такие элементы, как, напр., цинк, кадмий, магний и некоторые другие, образуют комплексные аммиакаты, хотя они и не относятся к переходным группам периодической системы. Если же, с другой стороны, способность образовывать такие комплексные соединения может быть поставлена в зависимость от кратчайшего приближения между атомами элементов, аналогично тому, как это сделано в отношении способности элементов реагировать водой и с ртутью, образующих при этом гидраты окиси в одном случае и амальгамы — в другом, то мы можем прийти к общему закону.

В следующей таблице приведены элементы, образующие комплексные соединения, и величины кратчайших расстояний между атомами (в онгстремах):

серебро . . . 2,876	натрий . . . 3,72	стронций . . . —	ртуть . . . 2,49
золото . . . 2,88	бериллий . . . —	барий . . . —	бор . . . —
медь . . . 2,69	магний . . . 3,22	цинк . . . 2,67	алюминий . . . 2,86
литий . . . 3,03	кальций . . . 3,93	кадмий . . . 2,69	магний . . . —
таллий . . . —	олово . . . 2,80	уран . . . —	палладий . . . 2,795
неодим . . . —	свинец . . . 3,48	железо . . . 2,54	осмий . . . 2,66
самарий . . . —	мышьяк . . . —	кобальт . . . 2,514	
титан . . . 2,96	сурьма . . . 3,37	никкель . . . 2,505	иридий . . . 2,69
цирконий . . . 3,18	висмут . . . 3,47	рутений . . . 2,64	платина . . . 2,780
церий . . . 3,64	хром . . . 2,508		вольфрам . . . 2,726
торий . . . 3,54	молибден . . . 2,72		

На основании этой таблицы сразу видно, что кратчайшее сближение друг к другу атомов этих элементов является величиной несколько большей чем  $2,48 \text{ \AA}$ . Отсюда следует, что лишь элементы с кратчайшими расстояниями между атомами выше  $2,48 \text{ \AA}$  способны образовывать комплексные аммиакаты.

Необходимо отметить, что калий, величина кратчайшего расстояния между атомами которого выше  $2,48 \text{ \AA}$  и равна  $4,50 \text{ \AA}$ , может рассматриваться как исключение из этого общего правила, так как не имеется достаточно определенных данных об образовании комплексных аммиакатов калия, хотя и доказано, что хлористый калий поглощает при высоком давлении безводный аммиак<sup>45</sup>. Быть может в будущем удастся доказать существования аммиакатов калия. Элементы: бериллий, стронций, барий, бор, таллий, неодим, самарий и уран, относительно наибольшего приближения атомов которых не имеется определенных данных, но которые образуют, как известно, комплексные амины, обладают вероятно способностью к сближению своих атомов большей, чем  $2,48 \text{ \AA}$ .

Стойкость комплексных аминов была исследована Эфраимом<sup>46</sup>. Изучая температуру диссоциации различных гексаминхлоридов при упругости паров аммиака равной  $500 \text{ мм}$ , он заключил, что сила добавочных валентностей в металлических аминах, а следовательно и стойкость таких соединений, является функцией атомных объемов центральных атомов в комплексных аминах.

Тем не менее, автор полагает, что стойкость таких соединений, определяемая диссоциацией соответственных молекул, может быть связана каким-то образом с ионизационным потенциалом центрального атома. Кроме того, так как способность образовывать подобные соединения зависит от величины наибольшего атомного приближения центрального атома, то стойкость этих соединений должна также определяться этой величиной. Если допускать, что эти соотношения правильны, станет очевидным, что стойкость подобных соединений должна быть функцией как ионизационного потенциала, так и расстояний наибольшего приближения атомов центрального элемента, а следовательно и их произведения.

В табл. 1 даны температуры диссоциации комплексных аммиачных соединений, взятых Эфраимом за меру стойкости, а также произведение ионизационного потенциала на величину наибольшего приближения атомов.

ТАБЛИЦА 1

Центральный элемент	$D$ — расстояние наибольшего приближения атомов	$V_i$ — ионизационный потенциал	$D \cdot V_i$	Температура диссоциации в $500 \text{ мм}$
Никкель . . . . .	2,505	7,64 8,65	21,67	165
Кобальт . . . . .	2,514	7,81 8,25	19,63 20,74	130
Железо . . . . .	2,54	7,83	19,89	106,5
Медь . . . . .	2,69 2,54	7,69	20,69 19,53	95
Цинк . . . . .	2,67	9,35	24,96	51
Кадмий . . . . .	2,82 2,96	8,95	25,24 25,49	50,5
Магний . . . . .	3,22	8,0 7,61	25,76 24,50	24,5

Приведенная таблица указывает на удивительное соотношение, существующее между величинами наибольшего атмосферного приближения и стойкостью комплексов. По мере понижения температуры диссоциации уменьшается и стойкость (которая



уменьшается с падением температуры диссоциации), в то время как величина наибольшего приближения атомов, а также и произведение  $D \cdot V_i$  увеличиваются. Изменение в величине произведения является более правильным, чем изменение величины наибольшего атомного сближения. Произведение повидимому связано каким-то образом с работой, которая должна быть проделана для разрывания молекулярного комплекса. Оно может быть названо, как „фактор произведения потенциала на расстояние“. Стойкость, таким образом, уменьшается довольно правильно по мере изменения „фактора произведения потенциала на расстояние“ рассматриваемого центрального элемента, причем правильность изменения может быть более ясно выражена отношением:

$$\log (T \cdot I)^{1/3} = K,$$

в котором  $I$  является фактором произведения потенциала на расстояние изучаемого элемента; а  $T$ —абсолютной температурой диссоциации (гексааммиакатов при давлении паров аммиака = 500 мм).

В табл. 2 приведены величины постоянной для различных соединений, полученных на основании отношения:

ТАБЛИЦА 2

Наименование соли	$I$ —фактор произв. потенциала на расстоян.	$T$ —абсо- лютн. тем- пер. диссоц.	$K =$ $\log(T \cdot I)^{1/3}$	Наименование соли	$I$ —фактор произв. потенциала на расстоян.	$T$ —абсол. темпер. диссоц.	$K =$ $\log(T \cdot I)^{1/3}$
$(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . . .	19, 14* [21, 67]**	438	1,33	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . . .	24, 96*	324	1,30
$(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . . .	19, 63* [20, 74]**	403		$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . . .	25, 24* [26, 49]**	323,5	
$(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . . .	19, 89*	379,5	1,29	$\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . . .	25, 76* [24, 50]**	297,5	1,29
$(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . . .	20, 69* [19, 53]**	368	*				

Необходимо также отметить, что величина  $K$ , которая может быть названа „константой стойкости“, для различных комплексов достаточно постоянна. Ближайшее выяснение этого вопроса будет дано в одной из следующих работ.

### Выводы

Как указано в работе, способность образования комплексных аммиакатов зависит от расстояния наибольшего приближения атомов центрального элемента в подобных комплексах. Стойкость комплексных аммиакатов зависит, как показано, от произведения наименьшего расстояния между атомами на потенциал ионизации центрального элемента, который назван „фактором произведения потенциала на расстояние“.

Изменения температуры диссоциации соответствующих гексааммиакатов в котором произведения потенциала на расстояние определяется точно соотношением:

$$\log (T \cdot I)^{1/3} = K.$$

\* Величины наибольшего приближения атомов взяты из книги: Bragg a. Bragg, *and Crystal Structure*, 5-ое изд. стр. 163.

\*\* Величины потенциалов ионизации элементов взяты из книги: H. S. Taylor, *Treatise on Physical Chemistry* (новое издание), т. III, стр. 1203 и Ruzick и Veyr, *Atom, Molecules and Crystals*, первое издание, второй выпуск, 1930, стр. 280.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sen, Nature **129** (1932).—2. Sen, Chem. News **145**, 93 (1932).—3. Sen, Chem. News **145**, 93, (1932); Zts. anorg. Chem. **212**, 410 (1933).—4. Dawson, Trans. Chem. Soc. **89**, 1 (1906).—5. Jarri, C. R. **124**, 288 (1897).—6. Hüttig, Zts. anorg. Chem. **123**, 31 (1922).—7. Hüttig, Zts. anorg. Chem. **124**, 322 (1922).—8. Joannis, C. R. **112**, 339 (1891).—9. Besson, C. R. **112**, 1002 (1891).—10. Meyer, C. R. **143**, 280 (1906).—11. Renz, Ber. **101** (1903).—12. Biltz и Stollenwerk, Zts. anorg. Chem. **119**, 97 (1921).—13. B. nefeld, C. R. **127**, 367 (1898); Ephraim, Ber. **52**, 236 (1919).—14. Joannis, C. R. **112**, 337 (1891).—15. Ephraim, Ber. **45**, 1322 (1912).—16. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **26**, 1326 (1904).—17. Naumann и Kammerer, Ber. **37**, 3603 (1904).—18. Kwasnik, Ann. Pharm. **229**, 310 (1891).—19. Ephraim, Ber. **45**, 1322 (1912).—20. Magnus, Pogg. Ann. **14**, 204 (1828); Gos, Ann. Chem. Phys. **69**, 204 (1838).—21. Matignon, C. R. **142**, 1 (1906).—22. Matignon, C. R. **140**, 141 (1905).—23. Stähler, Ber. **38**, 2626 (1905).—24. Stähler и Denk, Ber. **38**, 2611 (1905).—25. Barre, C. R. **156**, 1017 (1913).—26. Clavenet, C. R. **151**, 387 (1910).—27. Ephraim и Schmidt, Ber. **42**, 3856 (1909).—28. Rammelsberg, Pogg. Ann. **48**, 166 (1839).—29. Bamberger и Phillip, Ber. **14**, 2 (1881).—30. Naumann, Ber. **37**, 4332 (1904).—31. Rammelsberg, Pogg. Ann. **48**, 166 (1839).—32. Jørgensen, J. prakt. Chem. **44**, 63 (1891); **45**, 274 (1892).—33. Rosenheim и Khon, Zts. anorg. Chem. **66**, 5 (1910).—34. Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 77 (1842).—35. Ephraim, Ber. **45**, 1322 (1912).—36. Miller, Am. Chem. J. **17**, 570 (1895).—37. W. ner, Ber. **40**, 15 (1907).—38. Biltz и Fetkenhener, Zts. anorg. Chem. **83**, 163 (1913).—39. Gutbier и Trenkner, Zts. anorg. Chem. **45**, 166 (1905).—40. Jørgensen, J. Chem. **44**, 48, 63 (1891).—41. Vanquelin, Ann. Chim. Phys. **88**, 184 (1813).—42. Claus, Bull. Acad. Sci. Petrograd **6**, 154 (1863).—43. Berzelius, Pogg. Ann. **13**, 476 (1822).—44. Skoblikoff, J. pr. Chem. **58**, 31 (1853).—45. Ruff, Hisner и Heller, Zts. anorg. Chem. **52**, 266 (1907).—46. T. Weyl, Pogg. Ann. **123**, 358 (1864).—47. Ephraim, Ber. **45**, 1322 (1912).

Поступило в Редакцию  
26 марта 1934 г.



## ЗАВИСИМОСТЬ ВЗРЫВЧАТЫХ СВОЙСТВ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

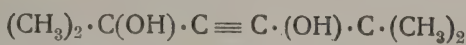
В. Плец

Взрывчатые свойства в зависимости от состава являются вопросом крайней сложности. Для его разрешения нужно последовательно рассмотреть каждый класс органических соединений.

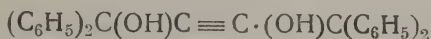
1) Углеводороды: ни метан, ни его аналоги и гомологи не являются взрывчатыми соединениями. То же самое можно сказать о соединениях с двойной связью. При вступлении тройной связи в молекулу дело несколько меняется. Ацетилен  $C \equiv CH$  взрывает, в особенности под большими давлениями. Ацетиленистая медь  $C \equiv CH$  и ацетиленистое серебро  $AgC \equiv CH$ , а также  $C_2Ag_2$  и  $C_2Ag_2 \cdot AgNO_3$  взрывают от удара и капли азотной кислоты. Аналоги и гомологи ацетилена и особенности их металлических производные являются взрывчатыми соединениями. Ацетиленид натрия  $CH_2 = CH \cdot C \equiv CNa$  загорается и взрывает во влажном воздухе.<sup>1</sup> Дивинилацетилен взрывает иногда при самом легком подогревании. Накопление тройных связей в молекуле повышает взрывчатые свойства. Однако это не всегда оправдывается.

2) Галоидопроизводные, имеющие огромное значение в химии О. В., как В. В. Габриэли, не применяются. Монохлорацетилен и дихлорацетилен на воздухе загораются и взрывают.

3) Спирты, в особенности ацетиленовые, проявляют в некоторой степени взрывчатые свойства. Так, например, синтезированные Иодичем тетраметилгидиндиол



тетрафенилбутиндиол



и другие более неопределенные.

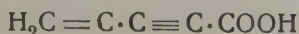
4) Эфиры не имеют взрывчатых свойств, в полную противоположность пероксидам и озонидам, которые с группировками  $O-O$  и  $O-O-O$  являются самыми взрывчатыми соединениями.

5) Альдегиды и кетоны, почти как правило, взрывчатых свойств не имеют.

6) Кислоты ацетиленового ряда имеют ярко выраженные взрывчатые свойства. Этилендикарбоновая кислота  $HOOC \cdot C \equiv C \cdot COOH$ , диацетилендикарбоновая кислота  $HOOC \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot COOH$ , тетрацетилендикарбоновая кислота

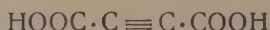


особенности последняя, сильно взрывчаты. Винилпропиоловая кислота



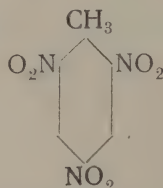
<sup>1</sup> Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 1097 (1933).

разлагается со взрывом. Фумаровая кислота  $\text{HOOC} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$  абсолютно взрывчата, тогда как вышеописанная ацетилендикарбоновая кислота

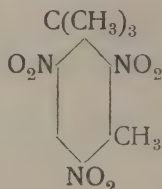


обладает ясно выраженными взрывчатыми свойствами. В этом примере ясна разница между двойной и тройной связями.

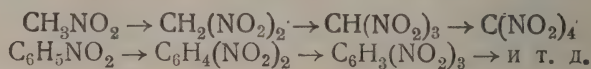
7) Азотистые соединения играют огромную роль в химии В. В. Азот уже в органических соединениях проявляет взрывчатые свойства. Из них достаточно упомянуть о хлористом, бромистом и иодистом азотах, бромазиде  $\text{N}_3\text{Br}$ , хлорамин  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , азотноватистой кислоте  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  и других соединениях. Нитрометан  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  не имеет взрывчатых свойств. Динитрометан возможно взорвется от капсюла. Нитроформ  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  и тетранитрометан  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  обладают более взрывчатыми свойствами.<sup>3</sup> Гексанитроэтан  $(\text{NO}_2)_3\text{C} - \text{C}(\text{NO}_2)_3$  сильно взрывчат. Нитроэтил был приготовлен Wieland'ом,<sup>4</sup> раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных органов, но не взрывчат. Ароматические нитросоединения дали богатый материал для химии В. В. Динитробензол  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  уже взрывчат, тринитробензол — настоящее В. В.  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ . Метил-1-тринитро-2·4·6-бензол (тротил, Т. Н. Т.).



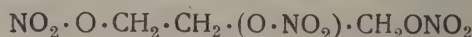
одно из мощных боевых В. В. Тринитротретинобутилтолуол употребляется в искусственный мускус, взрывчатых свойств повидимому не имеет:



Введение нитрогруппы в молекулу алифатического спирта повидимому не дает взрывчатых соединений. Совершенно обратное мы наблюдаем у фенолов. Динитрофенол обладает взрывчатыми свойствами (т. е. вполне В. В.), которые особенно выжжены у тринитрофенола (пикриновой кислоты)  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ . Тетрил и Т. Н. А. являются настоящими взрывчатыми веществами. Зависимость взрывчатых свойств от количества нитрогрупп может быть выражена следующей схемой:



Эфиры азотной кислоты, содержащие группу  $-\text{O} \cdot \text{NO}_2$ , крайне взрывчат. Азотноэтиловый эфир  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NO}_2$  нередко разлагается со взрывом. Этиленгликобдинитрат  $\text{NO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ONO}_2$  является настоящим В. В. Нитроглицерин



одно из старейших взрывчатых веществ. К этому же классу относятся нитрократ

чатка и нитрокрахмал. Диазоуксусный эфир  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$  взрывает при а

<sup>3</sup> Hodgkinson, Hoare, J. Ind. Ch. Soc. 33, 522 (1914).

<sup>4</sup> H. Wieland, Sakellarios, Ber. 52, 898 (1919).

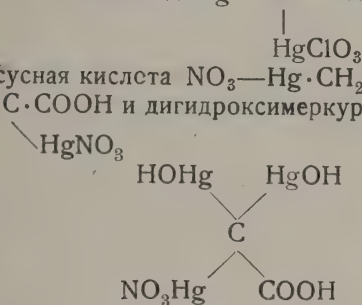


При нагревании. Диазометан  $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$  разлагается со взрывом ок.  $200^\circ$ . Азотнокислый азобензол взрывает от удара. Органические производные азоимида  $\text{N}_3\text{H}$  крайне взрывчатые. Из них можно назвать метилазид (азидометан)  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$ ; взрывает

до  $500^\circ$ . Крайне интересно то, что 1,2-диазидоэтан  $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagdown \parallel \diagup \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$  не взрывает. Винализид  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{N}_3$  повидимому взрывчат. <sup>5</sup> Диазидопропилен сильно взрывчат:  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{N}_3$ , <sup>6</sup> тогда как 2-хлор-1-азидоэтан  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  мало взрывчат. Некоторые органические производные хлористого азота, напр. дихлорид амина  $\text{CH}_3\text{NCl}_2$ , пытались применять для подрывного дела. <sup>7</sup> Из цианистых соединений необходимо упомянуть о циануртриазиде. Гремучая кислота крайне взрывчата, особенно это относится к ее ртутной соли  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ . Серебряная соль ее также крайне взрывчата. Повидимому здесь стимулом к проявлению взрывчатых свойств служит крайне неустойчивая группировка  $\text{C} = \text{N}—$ .

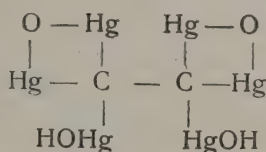
7) Металлоорганические соединения пока особой роли в химии В. В. не играют. Кадмиевые алкилы  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$  разлагаются при  $180^\circ$  со взрывом. <sup>8</sup> Некоторое значение возможно будут иметь ртутноорганические производные. Меркурихлоратмеркуриуксусный альдегид  $\text{Hg} = \text{C} - \text{CHO}$  крайне взрывчат. <sup>9</sup>

Нитратмеркуриуксусная кислота  $\text{NO}_3 - \text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , меркуринитратмеркуриуксусная кислота  $\text{Hg} = \text{C} \cdot \text{COOH}$  и дигидроксимеркуринитратмеркуриуксусная кислота



разлагаются при нагревании со взрывом.

Этангексамеркарбид



При нагревании до  $230^\circ$  разлагается со взрывом. Некоторые другие ртутноорганические соединения имеют те же свойства. Свинцовоорганические соединения, применяемые как антидетонаторы, иногда разлагаются со взрывом. Описан случай такого самоожога тетраметилсвинца  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ . Таллиевоорганические соединения типа X разлагаются со взрывом, особенно при нагревании до  $200^\circ$ . <sup>10</sup>

8) Некоторые неорганические соединения, напр. окислы азота, азотная кислота и ее соли, обладают неустойчивой структурой, на основании чего возможно быстрое

<sup>5</sup> Forster, Newman, Soc. 97, 2574.

<sup>6</sup> Forster, Whithers, Soc. 101, 495.

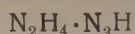
<sup>7</sup> DRP 301799, 1914.

<sup>8</sup> Krause, Ber. 50, 1813 (1917).

<sup>9</sup> Hofmann, Ber. 38, 2000 (1905); Уитмор-Плеч, Органические соединения ртути (вод), печатается Ленхимтехиздатом.

<sup>10</sup> A. E. Goddard, Organometallic Compounds (1928).

разложение, принимающее характер взрыва. Аммиак не имеет взрывчатых свойств тогда как азотистоводородная кислота  $N_3H$  крайне взрывчата. Ее соли ( $PbN$ ) применяются как иницирующие. В. В. Азид аммония  $N_4H_4$  и азид гидразина



крайне взрывчаты. Иодазид  $N_3I$ , полученный из азида серебра и раствора иода, разлагается со взрывом. Гидразин  $H_2N-NH_2$  и его соли, в особенности азотная, сильно взрывчаты. То же самое можно отметить о соединениях с большим количеством атомов азота, напр.  $H_2N-NH-NH-NH_2$  и  $R \cdot N=N-N=N-N$  —



и др., которые известны лишь в виде своих органических производных. Хлористый азот  $NCl_3$  и иодистые азоты  $NHJ_2$  и  $NJ_3$  сильно взрывчаты. Монохлорамин  $NH_2Cl$  моментально разлагается с сильным взрывом. Таким образом у азота приходится отметить ряд группировок, которые сообщают его соединениям взрывчатые свойства. Во-первых, это группы: нитрогруппа  $-NO_2$ , остаток азотной кислоты  $-ONO_2$ ; диазогруппа  $-N=N-$ , азоимидная группа  $N=N$ ; гидразинная группа



—  $NH-NH-$ ; группа гремучей кислоты  $\overset{II}{C} \equiv N-$  и некоторые другие второстепенные, напр.  $NCl_2$  и др.

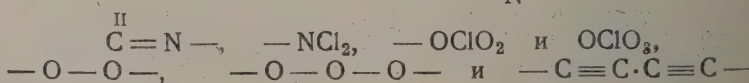
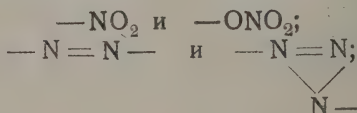
9) Хлор в его кислородных соединениях проявляет взрывчатые свойства. Оксид хлора  $Cl_2O$  взрывает при легком нагревании. Двуокись хлора  $ClO_2$  разлагается со взрывом. Хлорный ангидрид  $Cl_2O_7$  и другие окислы хлора, напр.  $Cl_2O_6$  и  $(ClO_4)$  также крайне взрывчаты. В взрывной технике большое значение получили соли хлорноватой и хлорной кислот, хлораты и перхлораты с остатками  $OCIO_2$  и  $OCIO_3$ . Остаток хлорноватой кислоты по своему строению весьма схож с остатком азотной кислоты. Нужно отметить, что взрывчатые свойства понижаются в ряду:



Другие неорганические соединения с этой точки зрения мало интересны. Таким образом взрывчатые свойства соединений зависят от неустойчивых группировок в молекуле:



Эта зависимость замечалась несколько ранее, но не получила широкого развития. <sup>11</sup> Для более ясного понимания вопроса нами выдвигается теория эксплосифоров и ауксоэксплосов. Эта теория не представляет собой ничего нового; в основных чертах схожа с теорией хромофоров и ауксохромов Витта и токсифоров и ауксотоксов Эрлиха. Эта теория призвана ввести систематику в химию В. В. Основы ее заключаются в следующем: взрывчатые свойства того или иного соединения зависят от присутствия определенных групп, называемых эксплосифорами. Проявление действия ауксоэксплосов сводится к усилению или колебанию взрывчатых свойств, обусловленных эксплосифорами. Ауксоэксплосы могут быть положительными или отрицательными; эксплосифоры первого или второго порядков. Типичными эксплосифорами являются группы:



и вообще тройная связь, повторяющаяся или в комбинации с двойной.

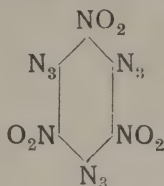
<sup>11</sup> Moser, Ost. Ch. Ztg. 20, 193 (1917).



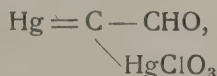
10) Атомы ртути или других металлов, связанные с неустойчивыми ауксоэкспло-  
Группы  $-\text{NO}_2$  и  $\text{ONO}_2$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  и  $\text{N}=\text{N}$ ;  $\text{OCIO}_2$  и  $\text{OCIO}_3$  почти тожде-



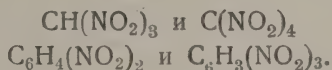
ны, но ведущей является первая группа. Типичными ауксоэксплосами являются  
ующие группы: фенильная, галоиды, двойная связь сульфо-и карбокси-группы  
д. Кроме того эксплосифоры могут играть роль ауксоэксплосов или экспло-  
ров второго порядка; напр., в тринитротриазидобензоле:



втором роль эксплосифоров играет группа  $\text{N}_3$ , а роль ауксоэксплосов — группы  
Это В. В. может быть применено как средство воспламенения, следовательно  
проявляется свойство азидов, дополняемое нитрогруппами. Второй пример мы  
им в хлоратртутиуксусном альдегиде



эксплосифором является атом ртути, а ауксоэксплосом остаток  $\text{OCIO}_2$ . В одном и  
же веществе одна и та же группа может играть роль эксплосифора и ауксоэкс-  
а, например:



В данных примерах эксплосифором является нитрогруппа, а ауксоэксплосом —  
группа, третья или четвертая по порядку. Отрицательные ауксоэксплосы играют  
ую роль в химии В. В. Они могут совершенно уничтожить взрывчатые свой-  
делать их значительно меньшими и, наконец, стабилизировать молекулу В. В.,  
к меньшей чувствительности к внешним влияниям. Группы  $\text{COOH}$  и  $\text{SO}_2\text{OH}$   
ются характерными отрицательными ауксоэксплосами. Остаток галоида (хлора)  
молекуле динитрохлоргидрина глицерина является настоящим стабилизирующим  
эксплосом. Он менее чувствителен к удару, чем нитроглицерин, и представляет  
е выгодные свойства. Конечно, данное положение не является всеобъемлющим  
мом. Ясно, что вышеописанной схемой далеко не полно объясняется зависи-  
взрывчатых свойств от химического строения молекулы. При наличии несколь-  
эксплосифоров и ауксоэксплосов картина крайне затемняется, и бывает трудно  
ить, что является эксплосифором и что ауксоэксплосом<sup>12</sup>. Можно с определен-  
ю отметить, что каждой эксплосифорной группе свойственно более или менее  
деленное механическое действие: так, напр., азидо-группа  $\text{N}=\text{N}$  свойственна



ирующим В. В.,  $-\text{NO}_2$  группа бризантным В. В. Эти грани сглаживаются  
дствием ауксоэксплосных групп различных характеров. Резюмируя все выше-  
енное можно сказать следующее:

Состав и строение молекулы В. В. является основой, определяющей его  
чатые свойства (это положение относится, конечно, к химическим соединениям,  
к механическим смесям).

<sup>12</sup> Для ответа на данный вопрос необходима большая научно-исследовательская работа  
ичению таких продуктов, которые не являются В. В.

Взрывчатые свойства соединения определяются наличием особых группировок, называемых эксплосифорами и ауксоексплосифами, причем последние играют вспомогательную роль.

Механическое действие В. В. (бризантные В. В., инициирующие В. В.) в полной мере зависит от находящихся в молекуле эксплосифоров и ауксоексплосифов.

Легкая детонация В. В., чувствительность В. В. к внешним воздействиям определяется в полной мере наличием характерных ауксоексплосифов.

Теория эксплосифоров и ауксоексплосифов призвана внести систематику в химия В. В. Нам кажется, что это единственный способ внести порядок в хаос, царящий в этой области. Все В. В. на основе теории эксплосифоров и ауксоексплосифов разбиваем на следующие восемь групп:

I. В. В., содержащие эксплосифором группы —NO<sub>2</sub> и —ONO<sub>2</sub>, связанные с органическими или органическими остатками (напр., HNO<sub>3</sub>, C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>) и т. д.).

II. В. В., содержащие эксплосифором группы —N=N— и N=N, связанные с неорганическими или органическими остатками (напр., PbN<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> и т. д.).

III. В. В., содержащие группу —NCl<sub>2</sub>(NCl<sub>3</sub>—; RNCI<sub>2</sub>).

IV. В. В., содержащие эксплосифором группу C=N— (напр., HONC, Hg(ONC)<sub>2</sub> и т. д.).

V. В. В., содержащие эксплосифором группы OClO<sub>2</sub> или OClO<sub>3</sub>, связанные с неорганическими или органическими остатками (напр., KClO<sub>3</sub>, KClO<sub>4</sub>, некоторые органические перхлораты).

VI. В. В., содержащие эксплосифором группы —O—O— и —O—O—O—O—, связанные с неорганическими или органическими остатками (напр., перекиси, озониды).

VII. В. В., содержащие эксплосифором тройную связь углеродных атомов (напр., ацетилен, его металлические производные, дивинилацетилен и др.).

VIII. В. В., содержащие эксплосифором атом металла, неустойчиво связанного с углеродом некоторых органических остатков (напр., ртутно-, таллиево- и свинцовые органические соединения).

Вполне ясно, что данная теория не претендует на полноту. Невыясненным остается вопрос о ауксоексплосифах и стабилизирующих ауксоексплосифах. Несомненно, проверена зависимость механических свойств В. В. от присутствия той или иной группы.

Соединения с группами —O—O— и O—O—O— вполне проявляют взрывчатые свойства в присутствии С и Н в молекуле.

Однако по-моему у данной теории есть заманчивая сторона. В случае появления новых В. В. с другими эксплосифорами для них могут быть созданы соответствующие группы. Полная независимость данной классификации от дальнейшего прогресса науки и технологии, возможность синтеза новых В. В. с некоторым предвидением свойств—все это и является вышеуказанной стороной. В дальнейших общениях необходимо заняться сглаживанием имеющихся шероховатостей.

Поступило в Редакцию  
29 января 1934 г.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

X. К ВОПРОСУ О МИКРОАЛКАЛИМЕТРИИ <sup>1</sup>

С. Л. Каган

Химическая лаборатория ВЦИЭООТа

Нашей лабораторией уже отмечалась необходимость выявления при объемно-титрических определениях оптимальных концентраций применяемых для определения растворов, так как такая оптимальная концентрация является до известной степени специфичной для данного метода, и была проведена работа в отношении метрических методов <sup>2</sup> в дополнение к аналогичным работам Гельмана и Гельмана. <sup>3</sup> Последние авторы в конце своей первой статьи в нескольких строках

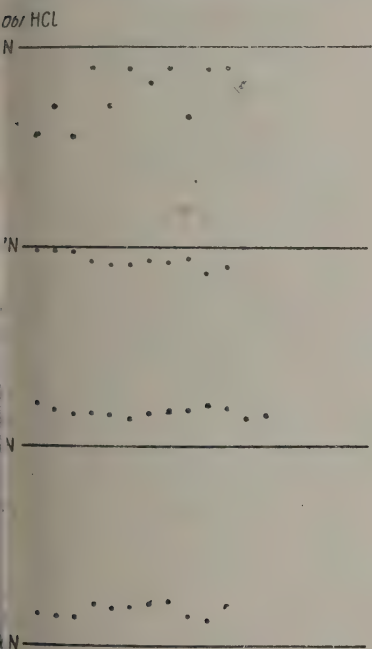


Рис. 1. Титруется 0,5 см<sup>3</sup> р-ра Ва(ОН)<sub>2</sub>.

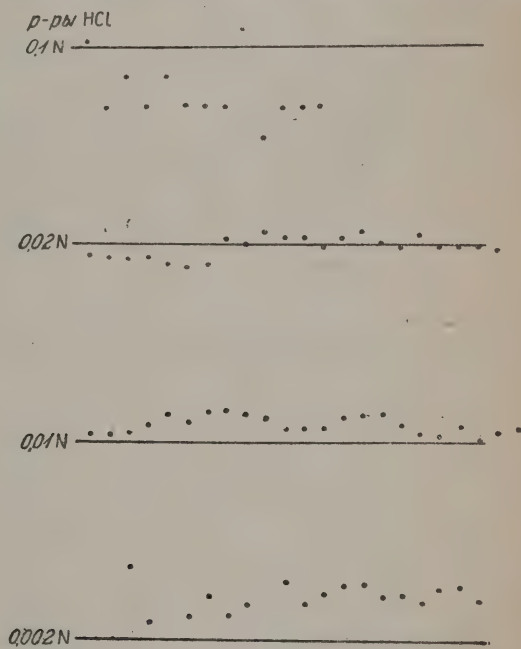


Рис. 2. Титруется 1,0 см<sup>3</sup> р-ра Ва(ОН)<sub>2</sub>.

Также и алкалиметрических определений. Данная работа посвящена этому вопросу, имеющему, в частности, существенное значение для определения углерода, специально интересующему нас при определении, например, окиси углерода, так как оно ведется обычно переводом окиси углерода в двуокись, с после-

<sup>1</sup> Статья 9: Е. М. Иофинова-Гольдфейн и С. С. Гурвиц Ж. О. Х. 5, вып. 1,

<sup>2</sup> Р. В. Тейс, Ж. Р. Х. О. 62, 601 (1930).

<sup>3</sup> W. Geilmann и R. Höltje, Zts. anorg. Chem. 167, 113, 128 (1927).

<sup>4</sup> А. В. Памфилов и С. Л. Каган, Ж. О. Х. 4, вып. 10 (1934).



дующим поглощением последней щелочью и титрованием. Недавно нам пришлось указывать, что эти методы определения окиси углерода недостаточно проботаны и надежны для тех небольших концентраций, к которым их нередко приходится применять. В суммарной ошибке способов известную роль может играть неточность, обусловленная конечным алкалиметрическим микроопределением углекислоты, степень точности которого специально не изучалась. Между прочим отдельные лаборатории применяют при этом самые разнообразные растворы кислоты от 0,1 до 0,002 н. и существенно разные условия титрования, что может сказываться на сравнимости получаемых результатов.

0,1 N HCL

0,1 N

0,02 N

0,01 N

0,002 N

Рис. 3. Титруется 2 см<sup>3</sup> р-ра Ba(OH)<sub>2</sub>.

шенного углекислоты воздуха.<sup>1</sup> Растворы соляной кислоты готовились разбавлением 0,1 н. раствора соляной кислоты фиксоналя Де-Гаэна. Вся употребляющаяся в работе вода освобождалась от углекислоты длительным кипячением и изолировалась от атмосферного воздуха предохранительными трубками с натронной известью и щелочью. В качестве индикатора применялся метилрот, предпочитаемый рядом авторов. Сравнительные опыты с применением фенолфталеина и мегилоранжа<sup>2</sup> показали его преимущества. Титрование проводилось в поглотителях Реберта<sup>2</sup> несколько видоизмененной формы при непрерывном токе лишенного углекислоты

Ограничивая свою задачу практически интересующими нас условиями, я оперировала все время с постоянной концентрацией титруемого раствора, варьируя концентрацию титрующего, и для сравнения точности получающихся результатов, проводя в совершенно одинаковых условиях ряды параллельных определений, брала их среднее и вычисляла по Гельману и Гельтье отклонение их результатов от среднего значения, которое они называют „рассеиванием“ результатов. Эти опыты проведены для нескольких объемов титруемого раствора. Подобного рода работа довольно громоздка и даже при таком сужении задачи полученные три диаграммы (рис. 1—3) представляют собою результаты свыше полутора тысяч отдельных определений.

В качестве титруемого раствора был взят 0,02025 н. раствор едкого бария, препарат Кальбаума для анализа с гарантиями, так как нашей лабораторией чаще всего применяются 0,02 н. растворы едкого бария. Раствор приготавливался на тщательно освобожденной от углекислоты воде и для уменьшения растворимости карбоната бария к раствору прибавлялся хлорид бария в количестве около 1%. Для разложения основных карбонатов, возможно образующихся наряду со средней солью, раствор нагревался на кипящей водяной бане, при непрерывном пропускании

<sup>1</sup> Cp. J. Lindner, Zts. anal. Chem. 66, 350 и след. (1925).

<sup>2</sup> Rehberg и Krogh, Biochem. Zts. 205 (1929); cp. Промышленно-санитарная химия под редакцией А. В. Памфилова, Соцэкгиз (1931), стр. 89.

воздуха, с микробюреткой на  $7 \text{ см}^3$  с делениями на  $0,01 \text{ см}^3$  с пневматическим регулятором Шилова<sup>1</sup>. Для более разбавленных растворов применялась обычная ретка с краном и оттянутым в капилляр кончиком. При работе с постоянным для одной серии титрования конечным объемом к титруемому раствору добавлялось соответствующее количество воды и 1—2 капли индикатора в зависимости от объема. Всего были проведены три серии определений с начальным раствором соляной кислоты  $0,5 \text{ л}$  и  $2 \text{ см}^3$  и конечными объемами соответственно 6, 12 и  $24 \text{ см}^3$ . Титрование велось растворами соляной кислоты 0,1, 0,02, 0,01 и 0,002 н.

В графическом изображении результатов (рис. 1—3) прямая линия представляет среднее арифметическое из суммы средних их значений титрования раствора соляной кислоты различной концентрации, пересчитанные на  $\text{см}^3$  0,01 н. раствор соляной кислоты. Каждая точка на графике дает среднее ряда титрования. Степеньклонения получавшихся таким образом для каждой концентрации результатов от среднего дана в виде „рассеяния“ точек по отношению к прямой. Числовая характеристика полученных результатов сведена в приводимую таблицу.

Нормальность растворов соляной кислоты	$\text{Ba(OH)}_2$ $0,5 \text{ см}^3$ . Отклонение среднего значения для каждой концентрации от среднего из суммы их в $\text{см}^3$ 0,01 н. раствора — $A$	Средний % ошибки	$\text{Ba(OH)}_2$ $1 \text{ см}^3 A$	Средний % ошибки	$\text{Ba(OH)}_2$ $2 \text{ см}^3 A$	Средний % ошибки
0,1	— 0,02510	— 2,48	— 0,0257	— 1,26	— 0,0721	— 1,76
0,02	— 0,00725	— 0,72	— 0,0020	— 0,10	+ 0,0143	+ 0,35
0,01	+ 0,01495	+ 1,48	+ 0,0084	+ 0,41	+ 0,0125	+ 0,30
0,002	+ 0,01735	+ 1,71	+ 0,0194	+ 0,95	+ 0,0454	+ 1,11

### Выводы

1. Максимальное рассеяние дает 0,1 н. раствор.
2. 0,002 н. раствор дает рассеяние несколько меньшее, чем 0,1 н., но явно больше, чем растворы 0,01 и 0,02 н.
3. Наилучшие результаты дают 0,01 и 0,02 н. растворы при всех трех принятых объемах титруемых растворов.

Для иодометрических определений Гельманом и Гельтье, а также Тейс лучшие результаты были получены с 0,002 н. растворами.

Работа проведена под руководством профессора А. В. Памфилова.

Поступило в Редакцию

19 апреля 1934 г.

<sup>1</sup> Е. И. Шилова, Известия Иваново-вознесенского политехнического института 11, 61 (1929); Zts. anal. Chem. 75, 212 (1929).

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ  $\text{Na}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ 

Н. Д. Нагорская и А. В. Новоселова

В настоящей работе была изучена растворимость фтористого натрия в водном растворе едкого натра при различных температурах и концентрациях едкого натра. Опыты по определению растворимости производились в серебряной пробирке с ртутным затвором и серебряной мешалкой. Препарат фтористого натрия Медтопрома был прокален для разрушения присутствовавшего кремнефтористокислого натрия, затем обработан плавиковой кислотой для удаления соды.

Полученная соль содержала:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 0,25%; Si — 0,03%.

Содержание соды и кремнефтористокислого натрия определено по методу Флирика.<sup>1</sup>

По достижении равновесия количество фтористого натрия в растворе определялось следующим способом: анализировалось общее содержание натрия в растворе в виде  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  весовым путем, количество едкого натра определялось титрованием; таким образом можно было вычислить натрий, приходящийся на долю NaF, и определить процентное содержание NaF в растворе.

Содержание углекислого натрия в растворе в различных опытах колебалось от 0,3 до 0,1%. Результаты исследований приведены в табл. 1 и на рис. 1.

При составлении таблицы и построении диаграммы равновесия (рис. 1) мы воспользовались данными по растворимости в нейтральной области, полученными одной из нас ранее.<sup>2</sup> На оси X отложено процентное содержание NaF, на оси Y — процентное содержание NaOH, на оси T — температуры.

Из данных таблицы и рис. видно, что с увеличением концентрации едкого натра растворимость фтористого натрия сильно понижается.

Влияние же температуры на растворимость NaF как в нейтральной, так и в щелочной области незначительно. Для 20° можно получить более полную диаграмму равновесия в исследуемой системе, воспользовавшись данными Jehu и Hudleston<sup>3</sup>, которые при 20° определили растворимость NaF в плавиковой кислоте, и данными Pickering'a<sup>4</sup>, изучившего растворимость едкого натра в воде.

Результаты исследований наши и Jehu и Hudleston приведены в табл. 2 и изображены графически в системе координат Jännecke<sup>5</sup> на рис. 2.

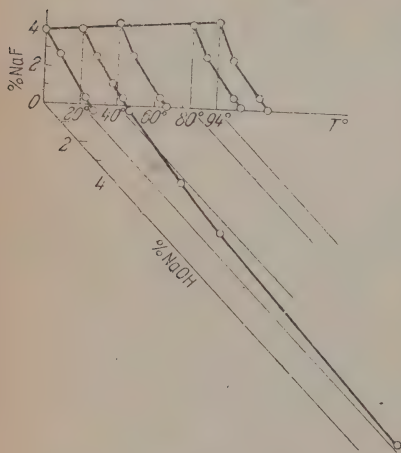


Рис. 1.

<sup>1</sup> Flisik, Ind. a. Eng. Chem. 17, 307 (1925).

<sup>2</sup> Новоселова, Ж. О. Х. 9, 1206 (1935) 9, 1206.

<sup>3</sup> Jehu, Hudleston, J. Chem. Soc. 125, 1455 (1924).

<sup>4</sup> Pickering, J. Chem. Soc. 63, 890 (1893).

<sup>5</sup> Jännecke, Gesättigte Lösungen vom Standpunkte der Phasenlehre (1908).



ТАБЛИЦА 1

Концентрац. иОН в рас- оре в про- центах	При 0° 100 г раствора содержат г NaF	При 20° 100 г раствора со- держат г NaF	При 40° 100 г раствора со- держат г NaF	При 80° 100 г раствора со- держат г NaF	При 94° 100 г раствора со- держат г NaF
0,00	3,99	4,10	4,47	4,48	4,73
0,81	3,49	3,40	3,51	3,56	3,47
1,67		2,89			
2,30	2,65	2,70	2,81	2,82	3,03
2,70	2,37	2,45	2,70	2,84	2,78
5,66		1,68			
7,90		1,25			
18,40		0,38			

ТАБЛИЦА 2

г/мол. $\text{Na}_2\text{O}$	На 100 г/мол. раствора приходится			Произведено исследование
	г/мол. $\text{Na}_2\text{F}_2$	г/мол. $\text{H}_2\text{O}$	г/мол. $\text{H}_2\text{F}_2$	
—	0,365	95,230	4,405	Jehu, Hudleston
—	0,394	97,771	1,835	
—	0,413	98,479	1,108	
—	0,466	98,845	0,689	
—	0,525	98,955	0,520	
—	0,732	98,974	0,294	
—	0,966	98,818	0,216	
—	0,956	98,857	0,187	
—	0,898	99,042	0,060	
—	0,889	99,065	0,046	
—	0,879	99,085	0,036	
—	0,908	99,092	—	Новоселовой, Нагорской
0,188	0,750	99,062	—	
0,390	0,642	98,968	—	
0,539	0,602	98,859	—	
0,633	0,547	98,820	—	
1,333	0,377	98,290	—	
1,877	0,283	97,840	—	
4,641	0,091	95,268	—	
16,455	0,000	83,545	—	Pickering

На рис. 2 изображена часть диаграммы. Расположение компонентов указано на прилагаемом к рисунку квадрате. Содержание компонентов в растворе выражено в молекулярных процентах. Точка  $A$  изображает растворимость  $\text{NaF}$  в воде;  $AB$  — кривая растворимости  $\text{NaF}$  в плавиковой кислоте;  $B$  — точка перехода, в которой в равновесии с раствором сосуществуют  $\text{NaF}$  и  $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ ;  $BC$  — кривая растворимости  $\text{NaF} \cdot \text{HF}$  в плавиковой кислоте;  $AD$  — кривая растворимости  $\text{NaF}$  в едком натре. Точка  $E$  — растворимость  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в воде.

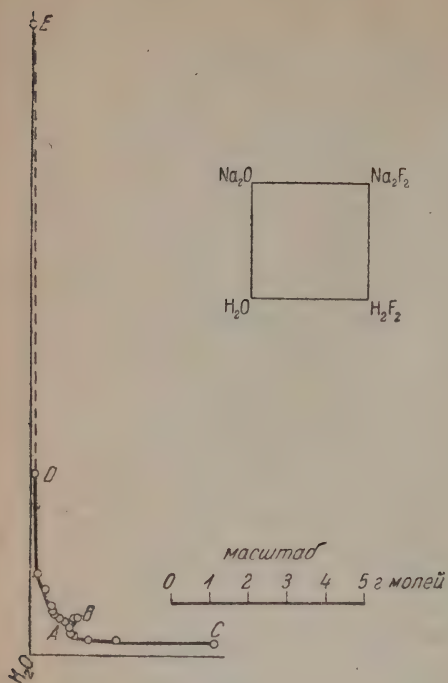


Рис. 2.

## Выводы

1. Изучена растворимость  $\text{NaF}$  в водном растворе едкого натра при  $20^\circ$ , в переменном диапазоне концентраций  $\text{NaOH}$  от 0,8% до 18,4%.

Обнаружено сильное понижение растворимости  $\text{NaF}$  по мере увеличения концентрации  $\text{NaOH}$  в растворе.

2. Влияние температуры на растворимость едкого натра изучено при концентрации  $\text{NaOH}$  от 0,8% до 2,7% при температурах  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $80^\circ$  и  $94^\circ$ .

Так же, как и в нейтральной области, растворимость фтористого натрия мало изменяется с температурой.

Работа выполнена по заданию Гиредмета в лаборатории 1-го МГУ при консультации профессора А. В. Раковского.

Поступило в Редакцию  
22 апреля 1934 г.

## ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Т. К. Гапоненков

Лаб-рия органич. коллоидов Научно-исслед. ин-та коллоидной химии, Воронеж

Думанский А. В. и Тарасов Б., исходя из формулы Ландольта для причины рефракции молекулярных смесей

$$\frac{n_s - 1}{d_s} = \frac{n - 1}{d} (1 - c) + \frac{n_k - 1}{d_k} \cdot c \quad (1)$$

формулы П. Холодного для плотности

$$d_s = d + c - \frac{c \cdot d}{d_k}, \quad (2)$$

вели формулу:

$$n_s = c \cdot \frac{n_k - n}{d_k} + n, \quad (3)$$

$n_s$  — показатель преломления золя,  $n$  — растворителя,  $n_k$  — коллоидного вещества,  $d$  — плотность золя,  $d$  — растворитель и  $c$  — концентрация в г коллоида в 1 см<sup>3</sup>.

При преобразовании получаем:

$$\frac{n_s - n}{c} = \frac{n_k - n}{d_k} = \text{const},$$

е. показатель преломления золя изменяется от концентрации коллоидного вещества по прямой линии.

Думанский и Тарасов<sup>1</sup> (в 1915 году), а позднее Думанский и Чковский<sup>2</sup> показали экспериментально приложимость данной формулы для гидролиза желатины, альбумина, крахмала, танина, оловянной и кремневой кислот, окиси цинка, декстрина и казеина, а также указали на отклонения от нее для молибденовой кислоты, объяснив этот факт изменением состава коллоидной системы, при разбавлении.

Настоящее исследование, выполненное мною, имело целью показать приложимость формулы (3) для гидрозолей пектиновых веществ, когда средой служит чистая дистиллированная вода, с одной стороны, и растворы солей и кислоты, с другой.

Показатели преломления (во всех опытах) определялись рефрактометром Пульха по отношению к  $d$ -линии натрия (длина волны 589 мμ) при 20°.

Плотности коллоидного вещества определялись по плотности гидрозолей и рассчитывались по формуле (2).

1. Препарат гидратопектина был приготовлен из сухих яблок, по методу Пульха и Шуберта, экстракцией кипящей водой. В результате получались листовидные листочки гидратопектина. Гидрозоль готовился непосредственным

<sup>1</sup> Записки Воронежского С. Х. И. 1, 43 (1916). Показатели преломления некоторых гидрозолей.

<sup>2</sup> Ж. Р. Х. О. 61, 1306 (1929).



растворением навески гидратопектина в теплой воде, концентрации 0,0125 г в 1 см<sup>3</sup>. Полученный гидрозоль фильтровался, и разбавлением получены все остальные.

Взятие гидрозолей больших концентраций затрудняло получение достоверных величин показателей преломления вследствие малой прозрачности гидрозолей и частичного перехода гидрозолей в гель.

Полученные результаты сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

$c$ — конц. в г/см <sup>3</sup>	$n_s$	$\frac{n_s - n}{c}$	$n_k$	$d_k$	Примечание
0,0125	1,33350	0,115	1,507	1,52	$n$ для воды при 20° = 1,33
0,0100	1,33322	0,114	1,504	1,51	
0,0075	1,33291	0,112	1,500	1,50	
0,0050	1,33261	0,107	1,492	1,50	

Таким же способом был получен препарат гидратопектина свекловичного жома и приготовлены гидрозолы определенной концентрации.

Результаты исследования приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

$c$ — конц. в г/см <sup>3</sup>	$n_s$	$\frac{n_s - n}{c}$	$n_k$	$d_k$
0,0125	1,33345	0,110	1,505	1,57
0,0100	1,33317	0,110	1,507	1,59
0,0075	1,33291	0,112	1,508	1,59
0,0050	1,32253	0,098	1,485	1,56

Из данных табл. 1 и 2 видим, что для взятых концентраций коллоида отношение  $\frac{n_s - n}{c} = \text{const}$  (приблизительно постоянная величина, отклонения в пределах ошибок опыта) и в среднем равно 0,112 для гидратопектина яблок и 0,108 для г.-п. свекловичного жома.

Опыты по изучению изменения показателя преломления гидрозолей пектиновых веществ, при разбавлении растворами солей NaCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> и кислоты Cl проводились следующим образом. Приготавливались гидрозолы гидратопектина концентрации 0,0125 г в 1 см<sup>3</sup> (как указано выше), 1,0 н. растворы солей и 0 н. раствор соляной кислоты.

Все остальные золи получались из приготовленных гидрозолей гидратопектина разбавлением раствором солей или кислоты в объемном отношении 4:1, 3:2, 2:1 и 1:4, и определялись показатели преломления данных смесей.

Отдельно определялись показатели преломления растворов этих солей и кислоты различной концентрации, приготовленных из первоначальных растворов разбавлением чистой дистиллированной водой в таком же объемном соотношении.

Обозначив через  $n_{sc}$  — показатель преломления смеси гидрозоля с солью или кислотой,  $n_c$  — среды (раствора соли или кислоты) и  $c$  — концентрацию в г/см<sup>3</sup>

да в 1 см<sup>3</sup>, согласно формулы (3) мы должны наблюдать  $\frac{n_{sc} - n_c}{c} = \text{const}$  при условии, если не происходит никакого взаимодействия между фазой и средой коллоидной системы.

Результаты исследования изложены в табл. 3 и 4, где приведены полученные величины отношений  $\frac{n_{sc} - n_c}{c}$  для различных концентраций коллоида.

ТАБЛИЦА 3

Гидрозолей гидратопектина яблок

с в г/см <sup>3</sup>	$\frac{n_{sc} - n_c}{c}$			
	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	HCl
0,0100	0,125	0,117	0,110	0,100
0,0075	0,133	0,107	0,075	0,093
0,0050	0,176	0,110	0,050	0,089
0,0025	0,292	0,110	0,032	0,032

ТАБЛИЦА 4

Гидрозолей гидратопектина свекловичного жома

с в г/см <sup>3</sup>	$\frac{n_{sc} - n_c}{c}$			
	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	HCl
0,0100	0,141	0,141	0,105	0,100
0,0075	0,159	0,139	0,085	0,093
0,0050	0,192	0,142	0,080	0,072
0,0025	0,288	0,132	—	0,032

Из табл. 3 и 4 видно, что: 1) основное условие формулы (3)  $\frac{n_{sc} - n_c}{c} = \text{const}$  соблюдается. Исключение представляет коллоидная система с CaCl<sub>2</sub>; 2) при разбавлении гидрозолей раствором соли NaCl данная величина быстро возрастает, при разбавлении растворами BaCl<sub>2</sub> и HCl уменьшается.

Без сомнения мы здесь наблюдаем факт химического взаимодействия между солью (гидратопектином) и средой (солью или кислотой), вследствие чего изменяется состав коллоидной частицы и наблюдается изменение показателя преломления.

Непостоянство отношения  $\frac{n_{sc} - n_c}{c}$  очевидно можно объяснить или образованием нового состава коллоидной частицы, имеющей больший или меньший показатель преломления, или изменением показателя преломления среды, вследствие химической реакции катионами. Повидимому здесь влияют оба фактора.

## Выводы

1. Формула  $n_s = c \cdot \frac{n_k - n}{d_k}$ , предложенная Думанским и Тарасовым, неприменима и для гидрозолей пектиновых веществ. Условие формулы  $\frac{n_s - n}{c} = \text{const}$  соблюдается только при условии отсутствия заметного взаимодействия между фазой и средой.
2. Формула совершенно неприменима в тех случаях, когда происходит взаимодействие между фазой и средой, вызывающее изменение состава коллоидных частиц.

Исследования продолжаются.

Поступило в Редакцию  
25 апреля 1934 г.

---



# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И УДЕЛЬНЫЙ ВЕС В СИСТЕМЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ $KCl-MgCl_2$

С. Карпачев, А. Стромберг и О. Полторацкая

Уральский физико-химический институт

## Электропроводность

Изучение электропроводности в системе расплавленных солей  $KCl-MgCl_2$  предпринято нами в связи с вопросом о существовании соединений:  $-MgCl_2$  и  $[2 KCl]$ .  $MgCl_2$  при температурах выше температур застывания. Электропроводность в указанной системе изучалась Арндтом и Кунце<sup>1</sup>, но только в узком интервале составов, а именно, от содержания хлористого магния 50% молекулярных до 35%. В связи же с поставленным вопросом относительно возможности существования комплексных соединений представляет интерес полная диаграмма электропроводности в этой системе

## Методика экспериментирования

Измерения электропроводности расплавленных солей обычно осложняются малой удельной проводимостью последних. В литературе рекомендуются три метода измерения. Обычно удельную проводимость хорошо проводящих расплавленных солей измеряют с помощью сосудов, имеющих форму U-образных капилляров<sup>2</sup> или капилляров<sup>3</sup>. В зависимости от температурных условий опыта капилляры изготовляются либо из кварца, либо из тугоплавкого стекла. Следует также отметить еще на метод, разработанный Арндтом<sup>4</sup> и некоторыми другими авторами. Этот метод состоит в следующем. Расплавленная соль помещается в небольшой платиновый тигель, который служит одним из электродов; роль второго электрода играет толстая платиновая проволока, установленная внутри тигля. Оба электрода помещаются в специальном штативе, позволяющем точно установить внутренний диаметр тигля, и помещаются в электрическую печь. Только что описанный метод является в достаточной мере сложным, ибо здесь соотношение Кольрауша<sup>5</sup>  $S > \frac{250}{W}$  не выполняется; поэтому для того чтобы получить отчетливый минимум звука на фоне, необходимо применять источники переменного тока высокой частоты, что представляет известные затруднения. Кроме того в способе Арндта приходится

1. K. Arndt и H. Kunze, Zts. Elektroch. 18, 994 (1912).  
2. W. Klemm и W. Biltz, Zts. anorg. u. allgem. Chem. 125, 225 (1926).  
3. R. Lorenz и H. Höchberg, Zts. anorg. u. allgem. Chem. 94, 305 (1916); W. A. Ten, Zts. phys. Chem. 66, 641 (1909); R. Lorenz и Kalmus, Zts. phys. Chem. 59, 17 (1907);  
4. G. Gewirtz, Zts. Elektroch. № 7b (1933); W. Klemm и Biltz, Zts. phys. Chem. 119, 24 (1924).  
5. K. Arndt и Kallass, Zts. Elektroch. 30, 12 (1924); F. Jaeger и B. Karma, Zts. anorg. u. allgem. Chem. 113, 27 (1920).  
S — поверхность электродов; W — измеряемое сопротивление. Kohlrausch и H. A. Meyer, Leitvermögen der Elektrolyte 11 (1899).

иметь дело с малыми сопротивлениями, отчего страдает точность измерений. В случае применения U-образной трубки в качестве сосуда для измерения электропроводности, величина измеряемого сопротивления бывает тоже, обычно, небольшой.

В связи со сказанным при выборе метода измерения электропроводности, остановились на способе с кварцевым капилляром, который усиленно рекомендует Р. Лоренцом. По литературным данным при работе с капилляром неприятными моментами могут быть: во-первых, непостоянство температуры на протяжении всей длины капилляра (а также и между внутренним пространством капилляра и массой расплавленной соли, температура которой обычно в опыте и измеряется), во-вторых, возможность засорения капилляра какими-либо частичками, суспен-

рованными в расплавленной соли. Однако, в дальнейшем изложении мы покажем, что указанные факторы в нашем случае не играют существенной роли.

Применявшаяся нами аппаратура изображена на рис. 1.

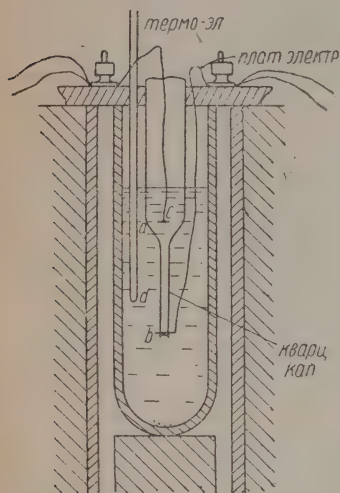


Рис. 1.

Измерения электропроводности производились нами обычным методом Кольрауша с помощью прецизионного магазина сопротивления фирмы Гамманн-Браун. В качестве источника переменного тока применялась спираль Румкорфа, снабженная точным прерывателем. Отсутствие тока в цепи устанавливалось при помощи телефона. Капилляр градуировался нами по расплавленному хлористому кадмию. По водному раствору капилляр градуировать не удалось, вследствие отсутствия яркого минимума звука в телефоне. Указанное обстоятельство очевидно обусловлено поляризацией наших платинированных электродов. В случае же расплавленных солей, вероятно, благодаря сильному поляризующему действию последних, возможно проведение измерений и с неплатинированными электродами.

Последнее обстоятельство было отмечено рядом исследователей, занимавшихся измерением электропроводности расплавленных солей.

Цифровой материал по градуированию капилляра помещен в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Температура	Измеренное сопротивление	Удельная электропроводность распл.	Постоянная капилляра
600°	118	1,99	235
650	111	2,08	231
700	105	2,19	230
750	99	2,32	230
800	97	2,37	230

Значения электропроводности расплавленного хлористого кадмия при различных температурах взяты по данным Бильтца<sup>1</sup>. В дальнейшем при подсчете удельной электропроводности принята постоянная капилляра 230; при чем поправка на тепловое расширение кварца нами не вводилась вследствие ее незначительности.

<sup>1</sup> Biltz и Klemm, Zts. phys. Chem. 110, 318 (1924).

<sup>2</sup> Lorenz и Höchberg, Zts. anorg. u. allgem. Chem. 94, 305 (1916).



Измерение температуры осуществлялось с помощью термоэлемента ( $Pt-PtRh$ ); чем во время опыта спай термоэлемента находился в положении ( $d$ ) (см. рис. 1). В наших опытах максимальная разница температур между точками ( $a$ ) и ( $b$ ) составляла  $3^\circ$ ; а между точками ( $b$ ) и ( $c$ )  $4^\circ$ . Таким образом максимальная разность температур в начале и в конце капилляра составляла  $7^\circ$ . Приняв в среднем температурный коэффициент удельной электропроводности в данной системе — 0,002, получим в среднем величины максимальной ошибки, обусловленной указанной разностью температур  $1\%$ .

Все необходимые для работы реактивы  $KCl$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4Cl$  и др. перед употреблением многократно перекристаллизовывались. Составлявшаяся для опыта смесь из  $KCl$  и  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  предварительно подвергалась обезвоживанию; последнее проводилось в обычном фарфоровом тигле в электропечи сопротивления, чем для предупреждения гидролиза хлористого магния к обезвоживаемой соляной и добавлялся хлористый аммоний в количестве одного моля на моль хлористого магния. Обезвоженная смесь в расплавленном состоянии переливалась в фарфоровую воронку, помещенную в электропечь сопротивления, в которой и проводились измерения. По окончании опыта расплавленная смесь выливалась в фарфоровую воронку, где по охлаждении тщательно растиралась. От растертой смеси бралась навеска для анализа. Указанная навеска растворялась в воде; при этом часть окиси магния,<sup>1</sup> обычно бо́льшая, выпадала в виде осадка. Другая, меньшая часть оставалась в растворе. Осадок отфильтровывался, прокаливался и взвешивался. Часть окиси магния, оставшаяся в растворе, определялась титрованием 0,1 н. раствором азотной кислоты. Магний определялся методом Шмидта. Общее содержание хлора определялось титрованием 0,1 н. раствором азотнокислого серебра. Содержание калия подсчитывалось по хлористому магнию и хлору. Кроме того из известной навески определялось содержание воды;<sup>2</sup> при чем величина его в наших опытах колебалась примерно от 1 до  $3\%$ . В дальнейшем мы пересчитываем результаты анализов на безводный продукт, считая, что указанное количество воды поглощено солью в процессе манипулирования с ней после опыта; очевидно, главным образом за счет истаривания в ступке. Высказанные соображения подтверждаются также еще и тем экспериментальным фактом, что полученная нами электропроводность чистого хлористого магния довольно хорошо согласуется с данными Бильтца. В работе Бильтца хлористый магний синтезировался из безводных продуктов и в процессе опытов самым тщательным образом защищен от доступа влаги. Далее с целью выяснения вопроса относительно засорения в процессе работы капилляра нами были проведены измерения в различных температурах измерения электропроводности тотчас же после погружения капилляра в расплав и установления нужной температуры и через два часа после этого.

Результаты опытов помещены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что электропроводность в продолжении двух часов оставалась неизменной.

Кроме того нами производился еще такой опыт. Несколько раз под ряд капилляр вынимался из расплава и затем вновь погружался; при этом расплавленная смесь опоражнивалась и наполняла капилляр. Таким образом осуществлялось

ТАБЛИЦА 2

Температура	Измеренное сопротивление в начале опыта	Измеренное сопротивление в конце опыта
526°	452	450
535	442	443
543	435	437
550	428	429
578	401	405
584	394	392
592	389	385
632	356	353
638	353	352
680	327	329
702	318	320

<sup>1</sup> Вероятно в действительности в результате гидролиза образуется не окись магния, а гидроксид магния, что делает состав более сложным.

<sup>2</sup> Гоусбрант, Анализ силикатов (1929).



„промывание“ капилляра. После такого промывания капилляр давал то же значение сопротивления, как и до него. Приведенные опыты говорят за то, что засорение капилляра в наших опытах практически не имело значения. (Применявшийся на кварцевый капилляр имел диаметр 0,6 — 0,8 мм).

Вышеописанные опыты проводились в смеси, содержащей приблизительно 50 молевых хлористого магния. В смесях с большим содержанием хлормагния, например 70% молевых и выше, замечалось через некоторое время после начала опыта при неизменной температуре увеличение измеряемого сопротивления, что по вероятности было обусловлено оседанием на стенках капилляра суспензированных в расплаве окиси магния, некоторое количество которой могло образовываться за счет взаимодействия хлористого магния с влагой и кислородом воздуха. Указанное увеличение измеряемого сопротивления легко могло быть ликвидировано путем „промывания“ капилляра; при чем было замечено, что после „промывания“ капилляр всегда давал в одинаковых условиях опыта одну и ту же величину сопротивления. Следует еще отметить, что при больших содержаниях хлористого магния через некоторое время после начала опыта на поверхности расплава образовывалась тонкая корочка, наличие которой по всей вероятности обуславливалась взаимодействием хлористого магния с влагой и кислородом воздуха. Очевидно, указанная корочка препятствовала сопротивлению воздуха с расплавленной солью, так и после ее образования засорение капилляра уже не наблюдалось.

Выше нами было указано, что составлявшаяся для опыта смесь из  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  обезвоживалась, с целью предупреждения гидролиза, в присутствии хлористого аммония. При описанном методе обезвоживания можно было бы ожидать, что некоторое количество хлористого аммония останется в обезвоженной смеси. С целью выяснения этого фактора нами была измерена электропроводность двух смесей одного и того же состава, при чем одна смесь обезвоживалась в присутствии хлористого аммония, а другой без него. При обезвоживании без хлористого аммония довольно значительное количество хлористого магния содержащегося в смеси, подвергается гидролизу; однако, все же можно получить безводную смесь содержащую 50% хлористого магния. Основная масса окиси магния, образующаяся при этом, отделялась нами отстаиванием и последующей декантацией.

Результаты опытов помещены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Темпер.	$\chi_1$	$\chi_2$	Примечание
550°	0,87	0,88	В колонке с индексом 1 помещен состав соляной смеси, обезвоживание которой производилось с добавкой хлористого аммония. В колонке 2 указан сост. смеси обезвоженной без $\text{MgCl}_2$ ; $\chi_1$ и $\chi_2$ соответственно электропроводности указанных соляных смесей.
600	0,99	1,01	
650	1,09	1,11	
700	1,19	1,20	
Смеси	$\text{MgCl}_2$	KCl	MgO
1	53,60	46,20	0,14
2	53,65	46,48	0,30

Приняв во внимание точность наших измерений электропроводности приведенные в табл. 3 величины электропроводностей обеих смесей можно считать совпадающими.

Кроме того согласие полученных нами значений электропроводности хлористого магния с данными Бильтца,<sup>1</sup> говорит также за то, что если ничтожно

<sup>1</sup> Biltz и Klemm, Zts. phys. Chem. 110, 318 (1924).

Смесей		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12	
		R	%	R	%	R	%	R	%	R	%	R	%	R	%	R	%	R	%	R	%	R	%	R	%
Температура		98	2,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		104	2,21	116	1,97	128	1,80	149	1,55	162	1,42	163	1,41	167	1,38	165	1,49	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	123	1,87	135	1,70	159	1,45	175	1,32	174	1,32	176	1,31	176	1,31	177	1,30	174	1,32	176	1,31	196	1,18
		—	—	—	—	148	1,55	1/2	1,34	187	1,23	187	1,23	190	1,21	190	1,21	192	1,21	189	1,22	191	1,21	218	1,06
		—	—	—	—	159	1,45	188	1,22	188	1,22	203	1,13	204	1,13	207	1,11	209	1,10	207	1,11	209	1,10	—	—
		—	—	—	—	—	—	212	1,09	227	1,01	227	1,01	209	1,00	232	0,99	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	250	0,82	260	0,88	263	0,88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	277	0,83	278	0,83	279	0,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	305	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

количество хлористого аммония и оставалось у нас в обезвоженной смеси, то оно практически уже не оказывает влияния на величину электропроводности.

Полученные нами результаты измерения электропроводности в системе  $KCl-MgCl_2$  помещены в табл. 4.

Составы соляных смесей по данным наших анализов указаны в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

№№ смесей	Состав смесей в весовых процентах			
	$MgCl_2$	$KCl$	$MgO$	$H_2O$
1	0,00	100,00	0,00	0,00
2	9,80	89,10	0,17	1,80
3	20,05	79,00	0,12	1,41
4	30,85	67,43	0,14	3,42
5	40,20	38,50	0,17	1,31
6	50,00	49,00	0,15	1,14
7	56,07	41,70	0,23	3,09
8	66,83	32,13	0,34	0,75
9	70,90	27,60	0,31	1,19
10	81,60	17,10	0,30	1,00
11	90,80	5,81	0,52	3,24
12	98,6	0,00	0,73	1,2

Выше уже указывалось, что присутствие воды мы объясняем поглощением последней соляной смесью из воздуха в процессе охлаждения. Влиянием окиси магния мы пренебрегаем, ввиду незначительных количеств ее и ничтожной растворимости ее в изучаемых нами соляных смесях. В соответствии с изложенным данные табл. 5 пересчи-

ТАБЛИЦА 6

№№ смесей	Состав в молек. процентах	
	$MgCl_2$	$KCl$
1	0,00	100,00
2	7,93	92,07
3	16,59	83,41
4	26,38	73,62
5	34,98	65,02
6	44,41	55,59
7	51,31	48,69
8	61,98	38,02
9	72,30	27,80
10	81,75	18,25
11	92,43	7,77
12	100,00	0,00

таны на безводную смесь, не содержащую окиси магния. Результаты подсчета, выраженные в молекулярных процентах, можно видеть в табл. 6.



Функциональная зависимость между удельной электропроводностью и составом графически изображена на рис. 2.

На этом же рисунке для удобства рассмотрения помещена диаграмма плавления системы  $KCl-MgCl_2$ <sup>1</sup>.

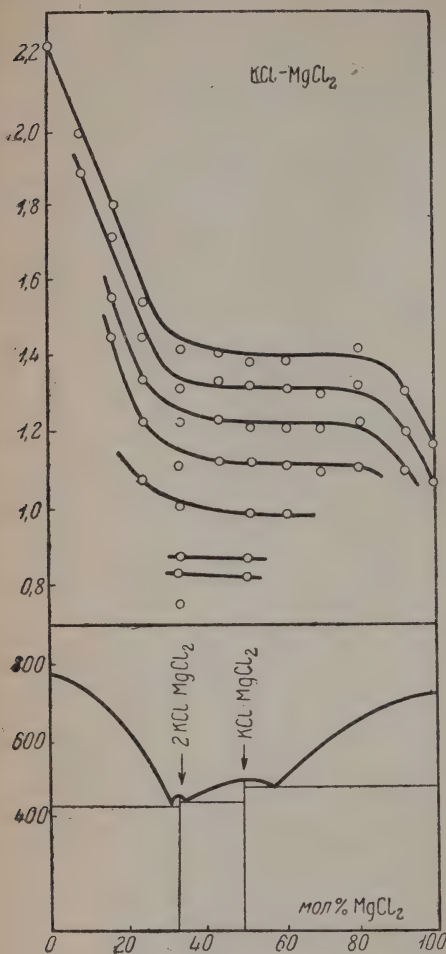


Рис. 2.

При содержаниях хлористого магния, начиная, примерно, с 50—55% молярных, на поверхности расплава образовывалась твердая корочка; выше указывалось, что предположительно мы считаем ее состоящей из продуктов реакции хлористого магния с кислородом и влагой воздуха. Наличие твердой корочки на поверхности расплава затрудняло измерения в том смысле, что движение платиновой нити, на которой было подвешено тело, задерживалось ею. Обычно перед погружением платинового тела твердая корочка разрушалась и измерения проводились по возможности быстро; однако, возможно, что эти меры были не вполне действительны. Благодаря указанному обстоятельству при определении удельных весов смесей богатых хлористым магнием могла иметь место некоторая неточность.

### Удельный вес

Для определения удельного веса специально высокоплавких расплавленных солей в литературе рекомендуется собственно единственный метод, а именно: определение удельного веса путем взвешивания платинового тела, погруженного в расплавленную соль. Описание указанного метода можно встретить у разных авторов; в качестве примера укажем на работы Бруннера<sup>2</sup> и Арндта<sup>3</sup>. Взвешивание платинового тела, погруженного в расплавленную соль, производилось нами с помощью весов Вестфалья. Температура расплавленной солевой смеси измерялась термоэлементом (Pt—PtRh).

Обезвоживание смесей из  $KCl-MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и анализ безводного продукта производились так же, как и при изучении электропроводности.

Объем платинового тела при  $+1^\circ$  определялся путем взвешивания его в водополученный таким образом объем платинового тела пересчитывался для температуры опыта по данным Гольборна. Следует отметить, что конденсация сублимирующих солей на платиновой нити, к которой подвешивалось тело, при нормальном проведении экспериментов не замечалась; правдивых в тех случаях, когда опыт по тем или иным причинам затягивался, то на платиновой нити можно было наблюдать указанную выше конденсацию. В этих случаях сублимировавшегося на нити сублимирующего удалялся и определение повторялось.

<sup>1</sup> Menge, Zts. anorg. u. allgem. Chem. 72, 162 (1911).

<sup>2</sup> Brunner, Zts. anorg. u. allgem. Chem. 38, 350.

<sup>3</sup> Arndt, Zts. Elektroch. 14, 665 (1908).



Результаты определения удельных весов помещены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Мол. % $MgCl_2$ в смеси	800°	750°	700°	650°
0	1,485	1,515	—	—
7,2	1,508	1,534	—	—
15,8	1,509	1,546	—	—
30,0	1,523	1,561	1,594	1,624
40,0	1,516	1,546	1,575	1,598
54,7	—	1,608	1,644	1,719
60,0	1,506	1,534	1,562	—
87,4	1,659	1,688	—	—

### Выводы

В литературе имеется, правда, еще в настоящее время небольшой экспериментальный материал по удельной электропроводности двойных систем расплавленных солей. Можно указать следующие, изученные в этом смысле, системы:  $KCl-11$ ;  $NaCl-CaCl_2$ ;  $^1 KNO_3-NaNO_3$ ;  $^2 AgCl-AgBr$ ;  $^2 PbCl_2-PbBr_2$ .

Во всех перечисленных системах нет оснований предполагать образование химических соединений. Удельная электропроводность меняется в зависимости от состава по плавной кривой, не имеющей никаких особенных точек.

На рис. 2 видно, что кривая, выражающая зависимость удельной электропроводности от состава, имеет довольно причудливый ход. Указанное обстоятельство не позволяет предполагать наличие химических соединений при температурах, еще высоких, чем температуры начала кристаллизации. Изображенные на рис. 2 изотермы электропроводности в точках, отвечающих содержанию хлористого магния 33—35% молекулярных, резко меняют свой ход. Содержание хлористого магния 33% молекулярных отвечает хим. формуле  $[2KCl] \cdot MgCl_2$ . На том же рис. 2 трудно видеть, что для указанного состава на диаграмме плавкости имеется, и не высокий, но довольно острый максимум.

Приведенные факты дают возможность предполагать существование в расплавленном состоянии указанного соединения  $[2KCl] \cdot MgCl_2$ . Можно сказать, что предполагаемое соединение  $[2KCl] \cdot MgCl_2$  является довольно стойким по отношению к изменению температуры; ибо для всех изученных нами температур резкое изменение своего хода изотермы электропроводности показывают при одном и том же составе; при чем резкость этого изменения для всех температур остается совершенно одинаковой. Горизонтальный участок на изотермах электропроводности можно было бы объяснить, исходя из предположения о существовании в жидкой фазе соединения  $KCl-MgCl_2$ . Если принять, что указанное соединение имеет большую электропроводность, нежели соединение  $[2KCl] \cdot MgCl_2$  и еще, кроме того, что оно значительно диссоциировано при температурах опытов на  $[KCl] \cdot MgCl_2$  и  $MgCl_2$ , то при известном соотношении между электропроводностями компонентов смеси и константой равновесия процесса диссоциации соединения



можно, практически иметь в некотором интервале изменения состава постоянную удельную электропроводность. Следует заметить еще, что изотермы удельного

<sup>1</sup> Sandonnini, Gas. Chim. ital. 50, 1, 289 (1920).

<sup>2</sup> Sandonnini, Atti della realenar dei Lincei 24, 1, 842 (1915).

веса (см. табл. 7) для содержания хлористого магния—33% и 54,7% дают вполне заметный максимум; последнее обстоятельство говорит в пользу высказанного выше предположения относительно существования в жидкой фазе соединений  $[2KCl] \cdot MgCl_2$  и  $KCl \cdot MgCl_2$ .

В заключение укажем на то, что полученные экспериментальные данные все же являются недостаточными для того, чтобы в достаточной мере определить ответ на поставленный вопрос. В связи со сказанным в ближайшее время предлагается изучить внутреннее трение в системе расплавленных солей  $KCl-MgCl_2$ . Мы надеемся, что изучение внутреннего трения позволит нам сделать более определенные заключения в отношении образования комплексных соединений в интересующей нас системе расплавленных солей.

### Краткое резюме

Изучены для ряда температур удельная электропроводность и удельный вес в системе расплавленных солей  $KCl-MgCl_2$ . Изотермы электропроводности дают резкое изменение своего хода, а изотермы удельного веса максимум для состава, отвечающего хим. формуле  $[2KCl] \cdot MgCl_2$ , благодаря чему можно предполагать существование указанного соединения в каждой фазе; тем более, что на диаграмме плавкости для состава, отвечающего соединению  $[2KCl] \cdot MgCl_2$ , имеется довольно острый максимум.

В целях более исчерпывающего освещения поставленного нами вопроса о существовании комплексных соединений и в особенности соединений  $KCl-MgCl_2$  в системе расплавленных солей  $KCl-MgCl_2$  мы предполагаем в ближайшее время изучить внутреннее трение в указанной системе.

Поступило в Редакцию  
25 апреля 1934 г.

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ИЗ ТОКА ВОЗДУХА НА АКТИВНОМ УГЛЕ  
ПРИ 24°

П. К. Мигаль

Лаборатория физической химии Ин-та химии при Харьковском ун-те

Теплоты адсорбции газов и паров, как на ровных, так и на пористых адсорбентах изучались многими учеными. Наибольшего внимания заслуживают работы Фрейя,<sup>1</sup> Титова,<sup>2</sup> Лямб и Кулиджа,<sup>3</sup> Кулиджа,<sup>4</sup> Плярса и Лея<sup>5</sup> и др. Однако, во всех этих работах теплоты адсорбции изучались на ровных поверхностях, т. е. при высоком вакууме. Что касается теплот адсорбции на поверхностях, предварительно покрытых каким-либо газом или паром, то до настоящего времени совершенно не изучены. Тем не менее в практике мы имеем дело с адсорбцией не на свободной поверхности, как при улавливании промышленных газов, при очистке воздуха от отравляющих веществ, в катализе и т. д. Благодаря этому знание тепловых эффектов этих процессов имеет большой практический и теоретический интерес.

В настоящей работе мы изучили теплоты адсорбции паров органических веществ — производных метана — динамическим методом из тока воздуха на необезгазованном активном березовом угле.

## Методика

Калориметрические измерения производились в изотермическом калориметре Бунзена, в котором калориметрическим веществом служил дифенил-метан. Дифенил-метан в калориметре этого типа впервые применил А. Н. Щукарев для измерения малых тепловых эффектов медленно протекающих реакций при схватывании цемента.

Конструкция употребляемого нами калориметра (рис. 1) отличается от вышеописанного Бунзеновского лишь только внешней безвоздушной оболочкой *a*, которая служила для придания ему большей изотермичности.

Калибрование. Калибрование калориметра производилось при помощи стеклянного шарика с водой, теплоемкость которого была точно известна, следующим образом: стеклянный шарик, находясь в пробирке, нагревался в парах воды и затем быстро вносился в калориметр. Таким образом, зная теплоемкость шарика и длину перемещения ртути в капилляре, легко вычисляется цена единицы объема капилляра. Ценность 1 мм нашего капилляра соответствовала 0,0874 м. кал. Этот метод калибрования хотя и считается устаревшим, но при некотором навыке и внимательном проведении дает довольно точные результаты.

<sup>1</sup> Homfrey, Zts. phys. Ch. 74, 129 (1910).

<sup>2</sup> Titov, Zts. phys. Ch. 74, 641 (1910).

<sup>3</sup> Lamb and Coolidge, J. Am. Ch. Soc. 42, 1146 (1920).

<sup>4</sup> Coolidge, J. Am. Ch. Soc. 46, 596 (1924).

<sup>5</sup> Plarce and Kinley, J. Phys. Ch. 32, 360 (1928).



Получение газовой смеси <sup>1</sup>

Комнатный воздух при помощи нагнетающего водоструйного насоса поступает в колонки I, II, III, IV (рис. 1), где очищался от пыли, посторонних газов и влаги. (В первой колонке помещался фильтр от пыли, во второй — хлорид кальция, в третьей — натронная известь и хлористый кальций, а в четвертой — кусочки пемзы, пропитанные серной кислотой). Из этих колонок воздух поступал через реометр 1 в змеевик 2 частично по трубке 3 и частично по трубке 4 через второй реометр 5 и „гусек“ 6. Таким образом воздух, проходящий через „гусек“ („гусек“ находился во льду), захватывал в нем определенное количество пара адсорбата и смешивался с остальным воздухом в змеевике

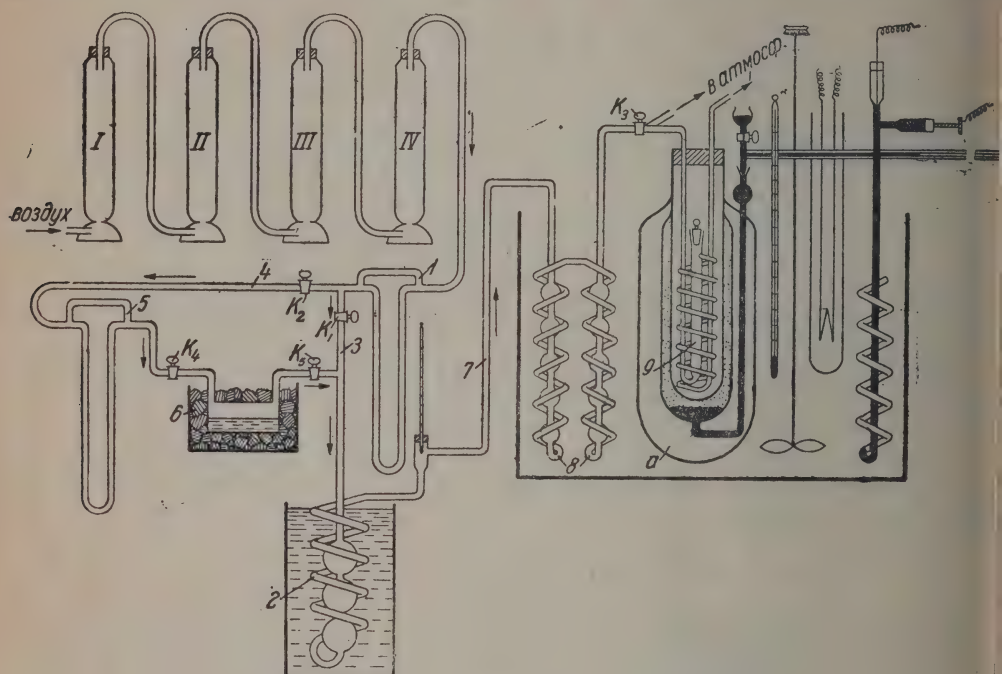


Рис. 1.

Кроме этого, в этом же змеевике 2 газовая смесь подогревалась приблизительно до  $24^{\circ}$ . Из этого змеевика газовая смесь поступала по трубке 7 в ряд змеевиков 8, которые находились в термостате и в которых газовая смесь принимала точно температуру термостата; отсюда уже эта газовая смесь поступала в адсорбер 9. Концентрация пара вещества регулировалась кранами  $K_1$  и  $K_2$ , т. е. регулированием объема воздуха, проходящего через „гусек“.

Подготовка активного угля и органических веществ. Мы пользовались активным березовым углем заводского производства, который сушился до постоянного веса в электрическом шкафу при  $100-110^{\circ}$ . После сушки долгое время хранился в эксикаторе над серной кислотой. Органические препараты употреблялись марки Кальбаума, которые очищались при помощи двукратной перегонки.

Методика эксперимента. Эксперимент начинался тогда, когда адсорбер с углем (навеска угля бралась около 0,9 г), помещенный в калориметр, принимал температуру калориметра, что наблюдалось по прекращении перемещения ртути в капилляре. В начале эксперимента некоторое время пропусклся чистый

<sup>1</sup> Смесь воздуха и пара для краткости будем называть „газовой смесью“.

$t$	I $c = 28,8$ мг/л		II $c = 33,9$ мг/л		III $c = 44,3$ мг/л		IV $c = 50,5$ мг/л		V $c = 128,5$ мг/л	
	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$
2	0,219	0,219	0,089	0,089	0,133	0,138	0,310	0,310	0,376	0,376
4	0,324	0,543	0,176	0,255	0,487	0,620	0,443	0,753	2,214	2,590
6	0,622	1,165	0,720	0,984	1,162	1,782	1,306	2,059	4,982	7,572
8	1,069	2,234	1,107	2,091	1,583	3,365	2,325	4,384	6,232	13,804
10	1,515	3,749	1,539	3,630	2,269	5,635	2,745	7,129	4,882	18,686
12	1,726	5,475	1,959	5,599	2,579	8,214	3,188	10,317	3,321	22,006
14	1,910	7,385	2,214	7,803	2,900	11,114	3,410	13,727	2,303	24,310
16	1,962	9,348	2,480	10,283	3,232	14,347	3,653	17,380	1,816	26,125
18	2,006	11,354	2,568	12,851	3,299	17,646	3,332	20,712	1,384	27,509
20	2,138	13,492	2,734	15,586	3,019	20,665	2,646	23,358	0,996	28,505
22	2,725	15,717	2,657	18,242	2,258	22,923	1,971	25,328	0,830	29,336
24	2,278	17,994	2,458	20,700	1,683	24,606	1,417	26,745	0,697	30,033
26	1,980	19,974	2,135	22,835	1,262	25,868	0,963	27,709	0,476	30,609
28	1,612	21,586	1,635	24,471	1,041	26,908	0,786	28,494	0,410	30,919
30	1,314	22,900	1,218	25,688	0,786	27,694	0,568	29,059	0,310	31,229
32	1,086	23,986	0,908	26,596	0,609	28,303	0,498	29,557	0,111	31,339
34	0,850	24,836	0,642	27,238	0,465	28,768	0,277	29,834	0,078	31,417
36	0,683	25,519	0,554	27,792	0,376	29,141	0,277	30,111	0,066	31,483
38	0,534	26,053	0,387	28,179	0,299	29,443	0,100	30,210		
40	0,403	26,456	0,310	28,489	0,244	29,687	0,044	30,255		
42	0,342	26,798	0,243	28,733	0,188	29,875		30,332		
44	0,228	27,026	0,188	28,921	0,144	30,019				
46	0,140	27,116	0,122	29,043	0,122	30,141				
48	0,158	27,324	0,089	29,131	0,055	30,196				
50	0,079	27,403	0,022	29,163	0,044	30,241				
52	0,026	27,429	0,044	29,198	0,044	30,285				
54	0,009	27,438	0,066	29,264	0,022	30,307				
56			0,044	29,308						

ТАБЛИЦА 2  
Хлороформ

$t$	I $c = 23,5$ мг/л		II $c = 41,3$ мг/л		III $c = 70,0$ мг/л		IV $c = 114,0$ мг/л		V $c = 125,0$ мг/л	
	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$
2	0,055	0,055	0,133	0,133	0,066	0,066	0,133	0,133	0,122	0,122
4	0,055	0,111	0,289	0,422	0,553	0,620	0,755	0,908	1,052	1,174
6	0,166	0,277	0,631	1,053	1,295	1,915	2,225	3,133	2,867	4,041
8	0,421	0,698	1,063	2,115	2,192	4,107	3,664	6,797	4,140	8,181
10	0,542	1,240	1,428	3,543	2,779	6,886	4,461	11,258	5,114	13,295
12	0,720	1,960	1,771	5,315	3,343	10,229	4,173	15,432	4,517	17,812
14	0,897	2,856	1,948	7,263	3,620	13,849	3,177	18,608	3,476	21,288
16	1,041	3,897	2,159	9,422	3,144	16,993	2,535	21,144	2,635	23,922
18	1,151	5,048	2,214	11,636	2,447	19,439	1,993	23,136	1,960	25,882
20	1,262	6,310	2,391	14,027	1,804	21,243	1,660	24,797	1,495	27,376
22	1,273	3,583	2,446	16,473	1,395	22,638	1,406	26,203	1,140	28,517
24	1,362	8,945	2,358	18,831	1,140	23,778	1,007	27,210	0,908	29,424
26	1,384	10,329	2,292	21,123	0,841	24,620	0,852	28,053	0,897	30,122
28	1,472	11,801	1,749	22,872	0,742	25,361	0,775	28,837	0,609	30,730
30	1,462	13,262	1,593	24,465	0,531	25,893	0,685	29,525	0,376	31,107
32	1,483	14,746	1,085	25,550	0,465	26,358	0,565	30,088	0,365	31,472
34	1,472	16,218	1,030	26,579	0,410	26,767	0,509	30,597	0,243	31,716
36	1,461	17,769	0,708	27,288	0,321	27,088	0,399	30,996	0,233	31,948
38	1,339	19,019	0,587	27,874	0,266	27,354	0,221	31,217	0,176	32,124
40	1,351	20,369	0,542	28,417	0,199	27,553	0,299	31,517	0,111	32,235
42	1,207	21,576	0,365	28,782	0,155	27,708	0,299	31,815	0,077	32,312
44	1,184	22,760	0,387	29,170	0,133	27,841	0,267	32,081	0,077	32,312
46	1,094	23,856	0,221	29,391	0,089	27,930	0,210	32,291	0,011	32,323
48	0,886	24,742	0,244	29,635	0,044	27,974	0,177	32,468		
50	0,764	25,506	0,133	29,767	0,033	28,007	0,177	32,479		
52	0,642	26,148	0,100	29,867	0,022	28,029				
54	0,498	26,646	0,121	29,988	0,022	28,051				
56			0,066	30,059						
58			0,022	30,076						
64	1,284	27,930								
72	0,199	28,129								



$t$	$I \ c = 34,7 \text{ мг/л}$		$II \ c = 48,8 \text{ мг/л}$		$III \ c = 78,8 \text{ мг/л}$		$IV \ c = 88,0 \text{ мг/л}$	
	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$
2	0,188	0,188	0,232	0,232	0,066	0,066	0,177	0,177
4	0,299	0,487	0,432	0,664	0,410	0,467	0,786	0,963
6	0,498	0,985	0,764	1,428	1,262	1,738	1,626	2,590
8	0,897	1,882	1,229	2,657	1,993	3,731	2,391	4,982
10	1,207	3,089	1,638	4,295	2,502	6,232	2,978	7,959
12	1,328	4,417	1,848	6,143	2,812	9,044	2,945	10,904
14	1,395	5,812	2,004	8,147	2,524	11,568	2,380	13,284
16	1,550	7,362	2,103	10,250	2,004	13,672	1,948	15,232
18	1,340	8,701	1,959	12,209	1,561	15,133	1,450	16,682
20	1,506	10,207	1,727	13,936	1,306	16,439	1,196	17,878
22	1,428	11,635	1,450	15,387	1,063	17,502	0,875	18,753
24	1,339	12,974	1,151	16,538	0,908	18,410	0,764	19,516
26	1,273	14,247	0,852	17,390	0,664	19,074	0,565	20,081
28	1,030	15,277	0,620	18,010	0,609	19,683	0,432	20,513
30	1,052	16,329	0,432	18,442	0,456	20,148	0,376	20,889
32	0,520	16,849	0,321	18,763	0,388	20,535	0,266	21,155
34	0,819	17,668	0,321	19,084	0,296	20,831	0,221	21,376
36	0,398	18,067	0,244	19,327	0,266	21,097	0,122	21,498
38	0,332	18,399	0,221	19,549	0,188	21,285	0,089	21,587
40	0,233	18,631	0,155	19,704	0,133	21,418	0,022	21,609
42	0,232	18,864	0,188	19,892	0,111	21,528	0,022	21,631
44	0,133	18,996	0,133	20,025	0,078	21,606		
46	0,100	19,096	0,100	20,124	0,055	21,661		
48	0,055	19,151						
50	0,011	19,162						



$t$	I $c = 33,1 \text{ мг/л}$		II $c = 34,8 \text{ мг/л}$		III $c = 60,1 \text{ мг/л}$		IV $c = 108,6 \text{ мг/л}$		V $c = 200,7 \text{ мг/л}$	
	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$
2	0,044	0,044	0,078	0,089	0,089	0,089	0,122	0,122	0,720	0,720
4	0,244	0,288	0,332	0,410	0,598	0,686	1,483	1,606	3,974	4,694
6	0,587	0,875	0,775	1,185	1,439	2,125	3,498	5,103	7,417	12,111
8	0,974	1,849	1,011	2,195	2,524	4,649	5,303	10,406	6,077	18,188
10	1,505	3,354	1,594	3,789	3,244	7,892	5,989	16,395	4,173	22,361
12	1,959	5,314	2,081	5,870	3,863	11,755	4,760	21,155	3,122	25,483
14	2,159	7,472	2,336	8,206	4,895	16,150	3,354	24,509	2,380	27,863
16	2,369	9,841	2,524	10,730	4,472	20,622	2,535	27,044	1,882	29,745
18	2,566	12,387	2,624	13,354	3,531	24,154	1,915	28,959	1,483	31,228
20	2,679	15,066	2,867	16,221	2,469	26,622	1,528	30,487	1,196	32,424
22	2,690	17,756	2,956	19,177	1,815	28,438	1,173	31,630	0,963	33,387
24	2,657	20,413	2,768	21,945	1,351	29,788	0,952	32,612	0,764	34,151
26	2,502	22,915	2,380	24,324	1,052	30,840	0,720	33,332	0,653	34,804
28	2,125	25,040	1,871	26,195	0,849	31,689	0,587	33,919	0,520	35,324
30	1,627	26,668	1,395	27,590	0,675	32,364	0,476	34,395	0,410	35,734
32	1,218	27,885	1,151	28,741	0,465	32,829	0,354	34,749	0,365	36,099
34	0,963	28,848	0,908	26,649	0,399	33,228	0,288	35,037	0,288	36,381
36	0,731	29,579	0,720	30,368	0,321	33,549	0,255	35,291	0,243	36,630
38	0,531	30,110	0,576	30,944	0,222	33,770	0,221	35,512	0,166	36,796
40	0,432	30,542	0,421	31,365	0,166	33,936	0,155	35,667	0,144	36,940
42	0,299	30,841	0,365	31,730	0,111	34,047	0,100	35,767	0,166	37,106
44	0,221	31,062	0,277	32,007	0,089	34,136	0,066	35,833	0,122	37,228
46	0,166	31,228	0,199	32,206	0,055	34,191	0,022	35,855	0,089	37,317
48	0,166	31,394			0,044	34,235			0,044	37,361
50	0,177	31,371							0,044	37,405
52	0,078	31,649							0,022	37,527
54	0,066	31,715								
56	0,022	31,738								
58			0,576	32,782						
60			0,033	32,815						
62			0,022	32,837						
			0,011	32,848						



ТАБЛИЦА 6  
Метиловый спирт

$t$	I $c = 11,0$ мг/л		II $c = 12,6$ мг/л		III $c = 14,9$ мг/л		IV $c = 36,9$ мг/л		V $c = 37,4$ мг/л	
	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$	$\Delta q/\Delta t$	$q$
2	0,100	0,100	0,079	0,079	0,105	0,105	0,133	0,133	0,299	0,299
4	0,199	0,299	0,175	0,254	0,280	0,385	0,818	0,951	1,306	1,605
6	0,465	0,734	0,418	0,666	0,534	0,920	1,230	2,181	2,424	4,030
8	0,653	1,417	0,955	1,621	1,071	1,991	2,280	4,461	3,686	7,716
10	1,052	2,469	1,297	2,917	1,384	3,375	3,188	7,649	4,705	12,421
12	1,340	3,808	1,524	4,441	1,647	5,022	3,708	11,358	5,457	17,878
14	1,339	5,347	1,778	6,219	1,752	6,774	4,107	15,465	5,872	23,756
16	1,727	7,074	1,927	8,147	1,945	8,718	4,406	19,871	5,137	28,887
18	1,882	8,956	2,059	10,205	2,032	10,750	4,494	24,365	3,985	32,871
20	1,927	10,883	2,155	12,360	2,155	12,905	4,317	28,682	3,022	35,893
22	1,970	12,853	2,295	14,655	2,199	15,104	3,709	32,391	2,413	38,706
24	2,059	14,912	2,330	16,986	2,243	17,347	3,066	35,457	2,004	40,309
26	2,103	17,016	2,383	19,368	2,286	19,633	2,325	37,782	1,450	41,759
28	2,137	19,153	2,330	21,698	2,181	21,814	1,871	39,653	1,240	42,998
30	2,103	21,256	8,374	24,072	2,313	24,127	1,428	41,081	1,041	44,039
32	2,114	23,370	2,225	26,297	2,085	26,219	1,140	42,221	0,830	44,869
34	2,070	25,440	2,074	28,374	1,954	28,166	0,897	43,118	0,686	45,555
36	1,982	27,422	1,883	30,257	1,770	29,935	0,797	43,915	0,565	46,120
38	1,782	29,204	1,664	31,921	1,539	31,494	0,664	44,579	0,454	46,584
40	1,727	30,931	1,340	33,262	1,288	32,782	0,542	45,121	0,443	47,027
42	1,317	32,248	1,051	34,313	1,034	33,816	0,421	45,542	0,296	47,322
44	1,185	33,433	0,902	35,215	0,876	34,692	0,296	46,069	0,221	47,544
46	1,030	34,462	0,701	35,916	0,657	35,349	0,231	46,584		
48	0,981	35,304			0,569	35,918	0,155	46,224		
50	0,620	35,924			0,455	36,374	0,111	46,334		
52	0,509	36,433			0,394	36,768	0,089	46,423		
54	0,376	36,809			0,350	37,118	0,011	46,434		
56	0,332	37,141	1,770	37,686	0,298	37,416	0,011	46,467	0,708	48,252
58	0,232	37,374	0,123	37,808	0,236	37,652			0,011	48,263
60	0,277	37,621	0,105	37,913	0,376	38,029				
70	0,155	37,915			0,289	38,318				

дух через всю эту систему, и благодаря этому определялась скорость перемещения ртути в капилляре при так наз. „слепом“ опыте. После того, как эта скорость была определена, адсорбер при помощи поворота крана с тройным ходом  $K_3$  включался, „гусек“ же при помощи кранов  $K_4$  и  $K_5$  в систему включался и для того, чтобы достигнуть равномерной концентрации пара, пропускалась газовая смесь мимо адсорбера в течение пяти минут. После этого обратным поворотом крана  $K_3$  снова включался адсорбер и начинался опыт. Отсчет перемещения ртути в капилляре во время опыта производился через каждые две минуты. Конец опыта наступал тогда, когда наступало движение ртути в капилляре, равномерное и приблизительно равное найденному при „слепом“ опыте. Концентрация и количество адсорбированного вещества определялись при помощи взвешивания до опыта и после опыта „гуська“ и адсорбера.

Во всех опытах скорость воздуха была 0,33 л/мин.

### Результаты опытов

При помощи выше описанного метода нами были изучены, теплоты адсорбции при разных концентрациях следующих веществ:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

В таблицах 1—6 приведены результаты измерения, где в первой общей колонке указано время, в первой колонке каждого опыта приведено приращение количества выделяющейся теплоты в единицу времени и выраженное в малых калориях (за единицу времени принято две минуты),

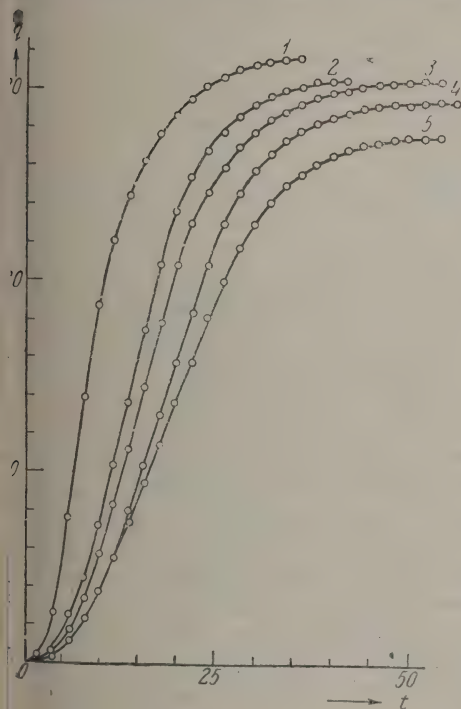


Рис. 2.

Хлористый метил.

1.  $c = 126,6$  мг/л
2.  $c = 50,5$  "
3.  $c = 44,3$  "
4.  $c = 33,9$  "
5.  $c = 28,8$  "

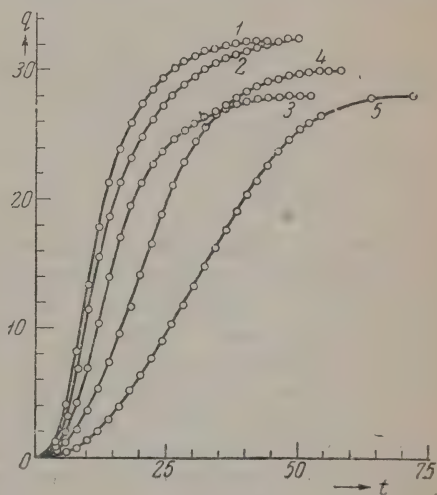


Рис. 3.

Хлороформ.

1.  $c = 125,1$  мг/л
2.  $c = 114,0$  "
3.  $c = 70,0$  "
4.  $c = 41,3$  "
5.  $c = 23,5$  "

в конце во второй колонке каждого опыта приведено количество теплоты, выделенное от начала опыта.

Зависимость количества выделяющегося тепла от времени графически показана на рис. 2—7, где на абсциссах отложено время, а на ординатах теплота (2 колонка каждого опыта).

Все эти кривые состоят из трех характерных частей, а именно: нижняя часть — кривая, которая показывает постепенное увеличение выделяющегося тепла в единицу времени, средняя часть — прямая, характеризующая равномерное выделение тепла, и последняя часть — снова кривая, которая характеризует уменьшение выделяющегося тепла. Последняя часть кривой характеризует распределение теплового эффекта с момента „проскока“ пара. Начало этой части кривой зависит от длины слоя угля в адсорбере, концентрации пара в воздухе и скорости газовой смеси.

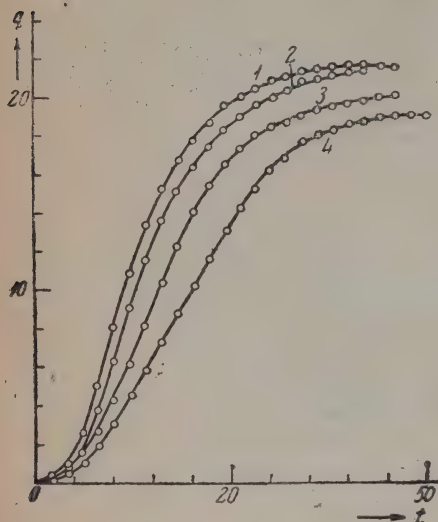


Рис. 4.

Четыреххлористый углерод

1.  $c = 88,0$  мг/л
2.  $c = 78,8$  „
3.  $c = 48,9$  „
4.  $c = 34,7$  „

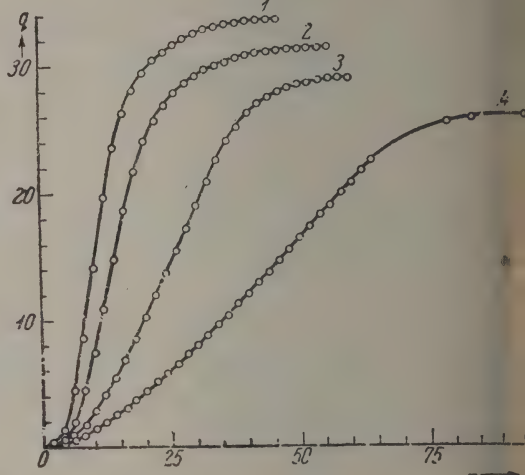


Рис. 5.

Иодистый метил.

1.  $c = 141,0$  мг/л
2.  $c = 93,6$  „
3.  $c = 40,2$  „
4.  $c = 18,6$  „

Причины неравномерного выделения тепла в начале опыта (нижняя часть кривой) объяснить трудно, ибо пары адсорбата полностью адсорбируются, как в первой части, так и во второй части кривой; поэтому, казалось бы, кривая должна начинаться с начала координат прямой под некоторым углом к оси координат. Причины отступления от прямой, очевидно, кроются в некоторой инерции калориметра, которая вызывает замедление передвижения ртути в капилляре.

Наибольший интерес, нам кажется, представляет средняя прямая часть кривой, так как эта часть выражается простой зависимостью между количеством выделяющегося тепла и временем. Эту зависимость аналитически можно формулировать следующим образом: количество выделяющегося тепла прямо пропорционально концентрации, скорости тока газовой смеси и времени, т. е.

$$q = kcv(t - t_0),$$

где  $q$  — количество выделяющегося тепла;  $c$  — концентрация;  $v$  — скорость газовой смеси;  $t_0$  — время, соответствующее началу части прямой;  $t$  — время, соответствующее любой точке на прямой, и  $k$  — коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (1) видно, что

$$kcv = \operatorname{tg} \alpha,$$

где  $\alpha$  — угол наклона прямой, или

$$k = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{cv}.$$



им образом, коэффициент пропорциональности можно вычислить графически из вых.

С другой стороны этот коэффициент можно еще выразить следующим образом. Вообразим слой угля в адсорбере такой длины, в котором до момента „проскока“ пара поглощается больше грамм-моля вещества, т. е. столько, что средняя прямая часть кривой будет выражать теплоту, выделенную одним грамм-молем.

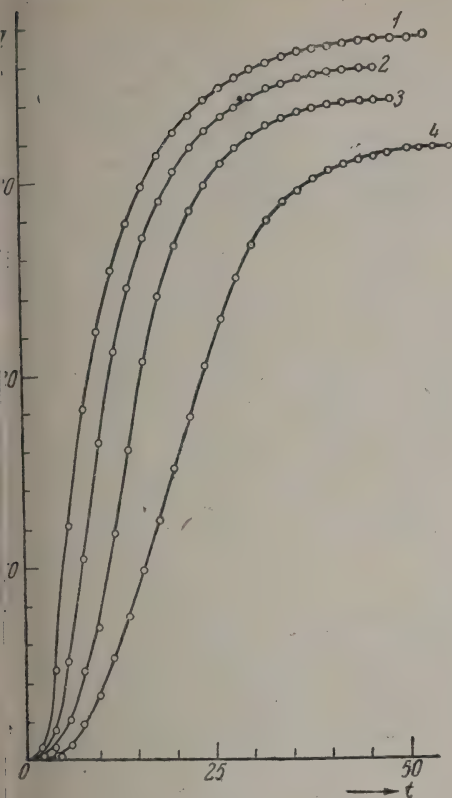


Рис. 6.

Сероуглерод.

1.  $c = 200,7$  мг/л
2.  $c = 108,6$  „
3.  $c = 60,1$  „
4.  $c = 33,1$  „

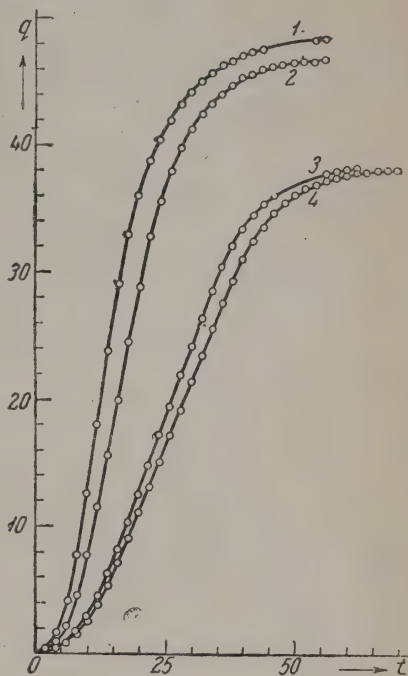


Рис. 7.

Метиловый спирт.

1.  $c = 36,9$  мг/л
2.  $c = 25,9$  „
3.  $c = 12,6$  „
4.  $c = 11,0$  „

в этом случае мы можем время пропускания грамм-моля выразить формулой

$$t - t_0 = \frac{M}{c v}, \quad (4)$$

где  $M$  — молекулярный вес,  $c$  — концентрация и  $v$  — скорость газовой смеси.

Из уравнения (1), принимая во внимание (4), находим

$$k = \frac{q M}{M}; \quad (5)$$

где  $q$  — молекулярная теплота адсорбции.

Коэффициент  $k$  выражает количество теплоты, выделяющейся при адсорбции одного грамма вещества, и, как увидим дальше (см. табл. 7—12), не зависит от концентрации, но зависит от свойств адсорбента и адсорбата.

В таблицах 7—12 приведены молекулярные теплоты адсорбции (колонка 8) и коэффициент  $k$ , вычисленный по формуле (5) (колонка 9).

Формулы (3) не представляется возможности проверить приведенными опытами так как благодаря малому слою адсорбента в адсорбере и сравнительно большим концентрациям пара в газовой смеси плохо выражена прямая часть кривой, необходимая для вычисления  $\text{tg}\alpha$ .

В таблицах 7—12  $c$  означает концентрацию пара в  $\text{мг/л}$ ;  $p$  — соответствующая упругость этого пара, выраженная в  $\text{мм Hg}$ ,  $m$  — навеска угля в  $\text{г}$ ;  $x$  — количество поглощенного вещества в  $\text{г}$ ;  $q$  — количество выделившегося тепла в течение опыта в  $\text{м. кал.}$ ;  $q_x$  — количество теплоты, выделившееся на один  $\text{г}$  угля, в  $\text{м. кал.}$ .

ТАБЛИЦА 7  
Хлористый метил

№ оп.	$c$ $p$	$m$	$x$	$\frac{x}{m} \cdot 100$	$q$	$q_x$	$q_M$	$k =$
1	28,8/6,28	0,9053	0,2449	27,05	27,44	30,31	9520	112
2	33,9/7,40	0,9023	0,2569	28,47	29,30	32,48	9690	114
3	44,3/9,66	0,9054	0,2670	29,49	30,34	33,51	9670	113
4	50,5/11,00	—	0,2654	—	30,33	—	9710	114
5	128,2/27,94	0,8769	0,2800	31,93	32,08	36,58	9730	114
Среднее . . . . .							9660	113

$\pm 1,2\%$

ТАБЛИЦА 8  
Хлороформ

№ оп.	$c$ $p$	$m$	$x$	$\frac{x}{m} \cdot 100$	$q$	$q_x$	$q_M$	$q =$
1	23,5/3,65	0,8975	0,2938	32,74	28,41	31,65	11540	96
2	41,3/6,40	0,9099	0,3092	33,98	30,08	33,06	11630	97
3	70,0/10,86	0,8051	0,2937	36,48	28,05	34,84	11400	95
4	115,7/17,94	0,9144	0,3420	37,40	31,00	36,07	11470	96
5	125,0/19,41	—	0,3279	—	32,29	—	11760	98
Среднее . . . . .							11560	96

$\pm 1,6\%$

ТАБЛИЦА 9  
Четыреххлористый углерод

№ оп.	$c$ $p$	$m$	$x$	$\frac{x}{m} \cdot 100$	$q$	$q_x$	$q_M$	$q = \frac{M}{M_1}$
1	31,9/3,84	0,9421	0,2588	27,47	19,90	21,13	11830	76
2	48,3/5,81	—	0,2523	—	19,25	—	11710	76
3	78,8/9,49	0,9280	0,2896	31,21	21,66	23,35	11510	74
4	88,0/10,59	0,9007	0,2840	32,53	21,63	24,02	11720	76
Среднее . . . . .							11690	76

$\pm 1,4\%$

ТАБЛИЦА 10  
Иодистый метил

$\frac{c}{p}$	$t$	$x$	$\frac{x}{t} \cdot 100$	$q$	$q_x$	$q_M$	$q = \frac{q_M}{M}$
18,2/2,37	0,9264	0,3635	39,30	25,59	27,63	9920	70,3
40,2/5,28	0,9000	0,4094	45,49	29,00	32,22	9980	71,0
—	0,9401	0,4165	44,30	29,26	31,12	9900	70,2
94,5/12,42	0,9168	0,4624	50,36	31,78	34,66	9680	68,9
141,0/18,52	0,9070	0,4794	52,87	33,45	36,89	9830	69,8
Среднее . . . . .						9860	70,0
$\pm 1,6\%$							

ТАБЛИЦА 11  
Сероуглерод

$\frac{c}{p}$	$t$	$x$	$\frac{x}{t} \cdot 100$	$q$	$q_x$	$q_M$	$q = \frac{q_M}{M}$
33,1/8,05	0,9229	0,2490	26,98	31,74	34,39	9700	127,5
34,8/8,46	0,9121	0,2587	28,36	32,88	36,05	9680	127,1
59,5/14,48	0,9260	0,2742	29,60	34,77	37,84	9660	126,8
108,6/26,42	0,8886	0,2772	31,19	35,86	40,35	9850	129,3
200,7/48,80	0,9184	0,3050	31,12	37,53	40,86	9370	123,0
Среднее . . . . .						9650	126,7
$\pm 2,5\%$							

ТАБЛИЦА 12  
Метиловый спирт

$\frac{c}{p}$	$t$	$x$	$\frac{x}{t} \cdot 100$	$q$	$q_x$	$q_M$	$q = \frac{q_M}{M}$
11,01/6,36	—	0,1237	—	37,91	—	9820	306,5
12,7/7,32	0,9517	0,1232	12,95	37,91	39,84	9860	307,7
14,9/8,60	0,9175	0,1239	13,50	38,27	41,71	9890	308,9
25,9/14,98	0,8683	0,1504	17,32	46,45	53,40	9890	308,9
36,6/21,14	0,8788	0,1575	17,95	50,10	57,13	10170	317,4
Среднее . . . . .						9930	309,9
$\pm 1,8\%$							



Из приведенных таблиц видно, что молекулярная теплота адсорбции, определенная динамическим методом из тока воздуха на необезгаженном угле, в изученном интервале концентраций, — постоянная и не зависит от концентрации.

Теоретическое обоснование механизма адсорбции на несвободной поверхности будет дано в следующей статье под заглавием „Механизм обменной газовой адсорбции“.

Поступило в Редакцию  
26 апреля 1934 г.

---

## ОД СИНТЕЗА СМЕШАННЫХ ДВУГАЛОИДНЫХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЖИРНОГО РЯДА

К. А. Кочешков

Лаборатория органической химии I МГУ

Наиболее распространенным методом получения двугалоидных оловоорганических соединений жирного ряда и в то же время наиболее давно известным — является действие металлического олова на галоидные алкилы, главным образом этиловые. Таким путем Франкландом<sup>1</sup> было получено первое оловоорганическое соединение при действии солнечного света на смесь олова и иодистого этила или при нагревании смеси этих веществ до 180°.

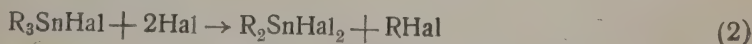
Этот метод приложим к соединениям от метильного до бутильного ряда, но нежелателен в отношении выходов, а также в отношении чистоты получаемого продукта. Получается смесь моногалоидных и дигалоидных соединений, разделение которых представляет нелегкую задачу, и кроме того, в случае наиболее распространенных соединений, продукт реакции был сильно загрязнен побочными продуктами распада.

Вследствие этого Грютнером, Краузе и Вирником<sup>2</sup> было предложено заменить иодистые алкилы бромистыми, а обычно вводимую в реакцию смесь металлическим оловом в виде стружек. Реакция в этом случае идет более чисто, без разложения почти не имеет места, получающееся двугалоидное соединение в чистом виде, от которого в случае бромистых соединений проще, чем в случае иодистых, освободиться путем кристаллизации.

Вторым, довольно целесообразным приемом получения двугалоидных соединений является действие на тетраалкильные соединения олова свободным галоидом. Ладенбург<sup>3</sup> получил диэтил-ди-иодостаннан при действии 4-х атомов иода на тетраэтилстаннан. Гладкое течение реакции объясняется тем обстоятельством, что дальнейшее отщепление радикалов при действии галоида практически не идет. Вывод из уравнения реакции:



при получении двугалоидных оловоорганических соединений по этому методу получается только два радикала, а два других отходят в виде галоидного алкила. Краус и Грир<sup>4</sup> действовали на триметилхлорстаннан хлором или на три-бромстаннан бромом по реакции:



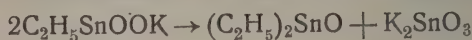
Соединения того же рода отщепление можно было осуществить при действии галоидов. Упомянем о работе Булара и Хольдена<sup>5</sup> интересной в том отношении.

Frankland, Lieb. Ann. 85, 332 (1853).  
Grüttner, Krause, Wiernik, Ber. 50, 1551 (1917).  
Ladenburg, Ber. 4, 20 (1871).  
Kraus и Greer, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2569 (1925).  
Bullard и Holden, J. Amer. Chem. Soc. 53, 3159 (1931).

нии, что в случае действия на дифенилдиэтилстаннан хлористого водорода происходит гладкое образование диэтилдихлорстанный и отщепление бензола, тогда в случае действия хлористого водорода на диметилдиэтилстаннан или на диэтилпропилстаннан происходит отщепление двух разнообразных радикалов, тогда по существующим правилам отщепления (при действии напр. галоидов) в первую очередь должны отщепляться более легкие радикалы.<sup>6</sup>

Из других методов получения (не имеющих впрочем никакого практического значения) можно упомянуть о действии галоида на диэтилолово.

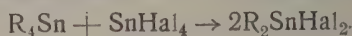
Также имеющей только теоретический интерес (по некоторой аналогии с вращением кислот в кетоны) можно считать реакцию превращения этилстанновой кислоты под влиянием нагревания ее со щелочью по уравнению:



в диэтилстаннон.<sup>7</sup> Из последнего при действии соответствующих минеральных кислот получают двугалоидные соединения типа  $\text{R}_2\text{SnHal}_2$ .

Продолжая наши исследования<sup>8</sup> о действии неорганических солей четырехвалентного олова на оловоорганические соединения, мы исследовали в этом направлении ряд реакций в области жирных оловоорганических соединений. Некоторые из этих реакций могут служить удобным методом синтеза смешанных двугалоидных оловоорганических соединений жирного ряда; некоторые имеют интерес с точки зрения выяснения вопроса об алкилирующей способности оловоорганических соединений жирного ряда, а также с точки зрения известного своеобразия, с которым протекают эти реакции в жирном ряду.

Получение двугалоидных оловоорганических соединений жирного ряда осуществляется с количественным выходом по следующей реакции:



где R—жирный радикал, Hal—галоид.

Мы исследовали эту реакцию в метильном, этильном и н. пропильном, а также в хлористых и бромистых соединениях.

В отличие от того, что мы наблюдали на соединениях фенильного олова, где смешение тетрафенилстанный и хлорного олова не сопровождается значительным разогреванием, в жирном ряду чрезвычайно типичным моментом является повышение температуры, достигающее иногда 100-110°. Хлорное олово настолько активно входит в реакцию, что последнюю можно вести не в запаянных сосудах, поднимая до конца температуру реакции, для ее завершения, до 200-210°. Повышение температуры при взаимном смешении веществ имеет место только в тех случаях, когда в качестве одного из компонентов реакции выступает неорганическое галоидное соединение четырехвалентного олова. Так например, сильное повышение температуры наблюдается и при следующей реакции:



Напротив реакции, в результате которых хотя и получается гладко соединенный продукт типа  $\text{R}_2\text{SnHal}_2$ , но в которых не участвует  $\text{SnHal}_4$ , а именно:



или



не дают при смешении реактивов повышения температуры.

Таким образом повышение температуры очевидно связано с заменой галоида в четыреххлористом олове на тот или иной радикал.

<sup>6</sup> Krause, Ber. 51, 913 (1918).

<sup>7</sup> Pfeifer, Ber. 35, 3303 (1902).

<sup>8</sup> Kozeschkow, Ber. 62, 996 (1929).



Полученные двугалоидные соединения представляют собой белые кристаллические вещества в неперекристаллизованном виде слабо пахнущие моногалоидным соединением, образование которого можно приписать процессу:



Отсутствие их от следов моногалоидного соединения путем кристаллизации из петролейного эфира не представляет затруднений.

Двугалоидные соединения типа  $R_2SnHal_2$  растворимы во всех употребительных органических растворителях (из них относительно хуже в петролейном эфире). С увеличением удлинения цепи растворимость в петролейном эфире возрастает. Диметилдибромостаннан, описанный в литературе<sup>9</sup> как жидкое вещество, на самом деле является веществом кристаллическим, хотя и с низкой т. пл.

### Экспериментальная часть

#### Действие на тетраметилстаннан бромного олова

1 г тетраметилстанныана и 2,5 г бромного олова (эквимолек. количества) смешиваются при тщательном охлаждении и затем нагреваются в течение часа с постепенным повышением температуры до 185° и в заключение еще до 185° в течение одного часа на масляной бане с обратным холодильником, закрытым сверху хлоркальциевой трубкой. После перекристаллизации из петролейного эфира получают с почти количественным выходом диметилдибромостаннан с т. пл. 74°; Пфейфер и Ленард<sup>10</sup>: 74°; Краус и Грир<sup>11</sup>: 76°.

#### Действие на тетраэтилстаннан хлорного олова

4,7 г (0,02 моля) тетраэтилстанныана и 5,2 г (0,02 моля) хлорного олова смешиваются вместе. Смесь окрашена в очень слабо коричневый цвет и в течение нескольких секунд сохраняет комнатную температуру. Потом вдруг сразу происходит промывание раствора, сопровождающееся поднятием температуры до 110°. Затем смесь нагревается в течение полутора часов до 200-210° на масляной бане с обратным холодильником, закрытым сверху хлоркальциевой трубкой. По охлаждении жидкое колбы застывает в сплошную кристаллическую массу, имеющую слабый запах моногалоидного соединения. Вещество перекристаллизуется из лигроина и представляет тогда собой шелковистые белые иглы с т. пл. 84°. По Пфейферу диэтилхлорстаннан имеет т. пл. 84°. Выход почти теоретический по уравнению (4).

#### Действие на тетраэтилстаннан бромного олова

8,8 г (0,02 моля) бромного олова (Kahlbaum) внесено в 4,7 г (0,02 моля) тетраэтилстанныана. В первый момент бромное олово остается нерастворенным. Жидкость над осадком окрашивается в чуть желтый цвет. Затем происходит внезапное помутнение, достигающее 70°, сопровождающееся растворением бромного олова и осветлением раствора. Чтобы посмотреть, не происходит ли уже теперь образование кристаллического дибромиды, при этом начальном разогревании, колба была охлаждена до 0° и внесена затравка диэтилдибромостанныана. Никакого помутнения дибромиды не происходит, не имеет однако места и выпадение в осадок бромного олова (которое, судя по началу реакции, плохо растворимо на холоду в тетраэтилстанныане). Очевидно мы имеем здесь продукт начальной стадии реакции, а именно смесь триэтилбромостанныана и этилтрибромостанныана, что подтвер-

<sup>9</sup> Hjortdall, Jahresber. Chem. 772 (1879).

<sup>10</sup> Pfeiffer, Lehnardt, Ber. 36, 1057, 3028 (1903).

<sup>11</sup> Kraus, Greer, Loc. cit.

ждается появлением сильного запаха моногалоидного соединения. Смесь на затем на масляной бане с обратным холодильником, закрытым сверху хлорцовой трубкой в течение  $1\frac{1}{2}$  часов до  $200-210^\circ$ . По охлаждении содержимое колбы застывает в сплошную кристаллическую массу, имеющую запах примеси, в очень небольшом количестве, триэтилбромстаннана. После перекристаллизации вещества из лигроина получаем продукт с т. пл.  $63-64^\circ$ . По Вернеру<sup>12</sup> диэтилдихлорстаннана:  $64^\circ$ . Выход достигает  $90\%$ .

Действие на тетра-н.пропилстаннан хлорного олова

5,8 г (0,02 моля) тетра-н.пропилстаннана смешано с 5,2 г (0,02 моля) хлорного олова; при этом повышение температуры достигает  $70^\circ$ . Смесь была нагрета в течение  $1\frac{1}{2}$  часов до  $190-200^\circ$ . По охлаждении содержимое колбы закристаллизовалось в сплошную массу, имеющую слабый запах моногалоидного соединения. После перекристаллизации из петролейного эфира получаем шелковистые иглы диэтилдихлорстаннана с т. пл.  $80-81^\circ$ .

По Хьортдалю<sup>13</sup> ди-н.пропилдихлорстаннан имеет т. пл.  $81^\circ$ . Растворимость его в петролейном эфире значительно большая, чем у диэтилдихлорстаннана. Выход —  $85\%$  теоретического.

Действие на тетра-н.пропилстаннан бромного олова

При взаимодействии 2,0 г (0,01 моля) тетра-н.пропилстаннана с 4,4 г (0,01 моля) бромного олова в течение 2-х часов при  $200^\circ$  получается жидкость, имеющая слабый запах моногалоидного соединения и застывающая в кристаллическую массу лишь спустя продолжительное время. После перекристаллизации из петролейного эфира получается кристаллический продукт с т. пл.  $47-48^\circ$ . Выход на чистое вещество очень невелик, так как вещество чрезвычайно легко растворимо во многих органических растворителях, даже в наиболее подходящем для целей кристаллизации петролейном эфире. В литературе по Хьортдалю<sup>13</sup> ди-н.пропилдихлорстаннан описан как жидкость.

$$\begin{array}{rcl} 0,2901 \text{ г веш.} & : & 0,1185 \text{ г SnO}_2 \\ 0,2436 \text{ " } & : & 0,1002 \text{ " } \\ (C_3H_7)_2SnBr_2 & \text{Вычислено } \% & : \text{ Sn } 32,35 \\ & \text{Найдено } \% & : \text{ 32,19; 32,42} \end{array}$$

Действие метилтрибромстаннана на тетраметилстаннан

0,9 г (0,005 моля) тетраметилстаннана смешано с 3,74 г (0,01 моля) метилтрибромстаннана (полученного из бромистого метилена и олова)<sup>14</sup>. При этом повышения температуры не замечено. Метилтрибромстаннан остается при комнатной температуре нерастворимым в данном количестве тетраметилстаннана. Смесь нагревается в течение 2-х часов в запаянной трубке до  $200^\circ$  и по охлаждении получается кристаллическое вещество, несколько пахнущее триметилбромстаннаном. Оно было перекристаллизовано из петролейного эфира и тогда имело т. пл.  $74^\circ$ , что соответствует т. пл. диметилдихлорстаннана  $74^\circ$ . Реакция протекала по уравнению (1). Выход — близок к теоретическому.

Действие на триэтилхлорстаннан хлорного олова

При сливании вместе 48,3 г (0,2 моля) триэтилхлорстаннана с 26,1 г (0,1 моля) хлорного олова происходит внезапное разогревание до температуры  $75^\circ$ . По сливании до комнатной температуры все содержимое колбы закристаллизовывается в сплошную кристаллическую массу, имеющую запах моногалоидного соединения и состоящую, несомненно, в значительной своей части из диэтилдихлорстаннана.

<sup>12</sup> Werner, Zts. anorg. Chem. 17, 90 (1898)

<sup>13</sup> Hjortdahl, Loc. cit.

<sup>14</sup> Kozeschkow, Ber. 61, 1659 (1928).

дионная смесь нагрета на масляной бане в течение 2-х часов до 190-195° перекристаллизована затем в лигроин. При этом получается вещество с т. пл. 84°, отвечает т. пл. диэтилдихлорстаннана. Выход почти количественный. Сырой продукт имеет заметный запах примешанного в небольшом количестве моногалогид-соединения.

Действие на триэтилбромстаннан бромного олова

6,15 г (0,014 мол) бромного олова смешиваются с 8 г (0,028 моля) триэтил-станнана. В этом случае, несмотря на присутствие тетрагалогидного неоргани-ческого олова, при смешении нельзя констатировать повышения температуры. После-довательного нагревания до 215-220° и перекристаллизации сырого продукта из петро-левого эфира получается с почти количественным выходом диэтилдибромстаннан с т. пл. 63° (см. выше). В тех местах, где имел место перегрев, констатировано образование небольших количеств желтой неплавкой массы, которая еще не исследована. Запах примешанного моногалогидного соединения до перекри-сталлизации вещества был явно замечен.

Действие на триметилбромстаннан метилтрибромстаннана

2,4 г (0,01 моля) триметилбромстаннана смешано с 3,7 г (0,01 моля) метил-трибромстаннана и нагрето в запаянной трубке в течение 2-х часов до 195—205°. После охлаждения и перекристаллизации полученного продукта из петролейного эфира получают диметилдибромстаннан с т. пл. 74°. Выход почти количественный по сравнению с (7).

Поступило в Редакцию  
27 апреля 1934 г.



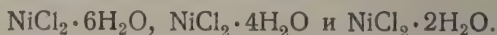
РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ  $\text{NiCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ 

А. В. Бабаева и Т. А. Арчакова

Научно-исслед. ин-т химии МГУ

Хлористый никкель образует несколько кристаллогидратов. Некоторые из  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , <sup>1</sup>  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , <sup>2</sup>  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  <sup>3</sup> и  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  <sup>4</sup> хорошо изучены и описаны в литературе; относительно других же:  $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  имеются лишь скудные упоминания.

Растворимость хлористого никкеля в соляной кислоте до сих пор не изучена, если не считать работу Foot'a, <sup>5</sup> в которой автор дает исследование одной изотермы при 0°. Представляя теоретический интерес, одна изотерма тем не менее не имеет большого практического значения, т. к. не дает возможность выбрать более рациональный метод кристаллизации и производить необходимые в производстве расчеты. Foot изучал растворимость хлористого никкеля в соляной кислоте в пределах концентрации  $\text{HCl}$  от 6,53% по 40,61%. В этом интервале кислотности в качестве твердых фаз имелись кристаллогидраты



Более низкого кристаллогидрата автору обнаружить не удалось вследствие трудности получать большую концентрацию  $\text{HCl}$  в растворе. Состав твердой фазы автор определял не непосредственным анализом, а по методу Шрейнемакера (метод остатка).

В предлагаемой работе нами исследованы две изотермы в 20 и 80°. Вместе с изотермой Foot'a они дают полную картину зависимости растворимости хлористого никкеля от концентрации соляной кислоты и температуры. Температуры 0°, 20° и 80° — наиболее важные температуры в производстве солей.

Наши исследования равновесия мы производили в сосуде Meyerhoffer'a и Sanders'a, помещенном в термостат с колебанием температуры в  $\pm 0,15^\circ$ . В сосуде помещалась соль так, что оставался на дне большой слой и приливался соответствующий раствор соляной кислоты, раствор перемешивался мешалкой и через каждые 1½—2 часа брались пробы из отстоявшегося раствора. При этом раствор фильтровался через стеклянную вату, помещенную в специальную пипетку для отбора проб. Момент наступления равновесия констатировался по неизменяющейся концентрации одного из компонентов в последующих пробах. В нашем случае это был хлористый никкель. Равновесие наступало через 2—2½ часа. Анализ компонентов, т. е.  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{HCl}$  производился объемным методом. Никкель определялся по методу Моора, который, как известно, основан на переведении окрашенного комплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  в бесцветный комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{K}_2$  путем титрования аммиачного раствора хлористого никкеля цианистым калием. Соляная кислота титровалась 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора конго-рот, позволяющего уловить конец титрования в зеленом, от соли никкеля, растворе.

<sup>1</sup> Laurent, Ann. Chim. Phys. [3], 36 (1852), 354 J. B. (1852) 412.

<sup>2</sup> Etard, Ann. de Chimie et de Physique [7] 2, 539; (1894).

<sup>3</sup> Sabatier, Bull. Soc. chim. [3], 88, 1889; Lescœur, Ann. Chim. Phys. [6], 19, 33.

<sup>4</sup> A. Ditte, Ann. Chim. Phys. [5] 22, 551 (1881).

<sup>5</sup> Amer. Chem. Soc. 45 (1923).

Состав твердой фазы определялся непосредственным анализом извлеченных быстро отжатых кристаллов. Иногда твердая фаза представляла столь мелкие кристаллы, что приходилось выращивать их в эксикаторе над серной кислотой, помещенном в воду термостата, и затем подвергать их анализу.

В табл. 1, 2 и 3 приведены результаты нашего исследования равновесия при различных температурах. Для полноты картины приводим также и результаты Foot'a при  $0^\circ$ .

ТАБЛИЦА 1  
Температура  $80^\circ$

№ по порядку.	Твердая фаза	г в 100 г раствора	
		Соляная кислота	Хлорист. никкель
1	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	45,96
2	"	1,00	44,00
3	"	3,82	39,29
4	"	5,40	36,80
5	"	6,64	34,86
6	"	11,54	28,09
7	"	15,07	22,79
8	"	19,54	16,40
9	"	22,13	12,85
10	"	23,20	11,12
11	"	24,40	10,10
12	"	26,20	8,63

ТАБЛИЦА 2  
Температура  $20^\circ$

№ по порядку	Твердая фаза	г в 100 г раствора	
		Соляная кислота	Хлористый никкель
1	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	38,29
2	"	4,20	32,15
3	"	11,25	22,87
4	"	16,22	16,24
5	"	20,51	12,04
6	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21,20	11,60
7	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	22,07	9,58
8	"	24,01	7,38
9	"	24,34	7,16
10	"	30,74	2,73

Как видно из приведенных результатов, хлористый никкель в кислой среде при  $80^\circ$  образует только один кристаллогидрат  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

При температуре  $20^\circ$  в равновесии с кислыми растворами существуют два кристаллогидрата  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Гексагидрат никкеля существует в пределах концентрации соляной кислоты от  $0\%$  до  $21,2\%$ , а четырехводная соль —  $21,2\%$ . Концентрацию кислоты в растворе больше  $30,74\%$  мы не получали, поэтому конец области существования  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  не приводим.

На основании полученных данных вычерчены кривые. Для сравнения приведена также кривая Foot'a.

Превращение  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  происходит при содержании кислоты

ТАБЛИЦА 3  
Температура  $0^\circ$ <sup>1</sup>

№ по рядку	Твердая фаза	г в 100 г раствора	
		Соляная кислота	Хлористый никкель
1	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	35,27
2	"	6,53	26,71
3	"	14,09	16,67
4	"	18,62	9,68
5	"	21,70	6,15
6	"	23,03	5,30
7	"	25,74	3,65
8	"	26,16	4,02
9	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25,90	4,64
10	"	26,11	4,47
11	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	26,23	4,45
12	"	28,82	2,92
13	"	34,57	1,37
14	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35,03	1,40
15	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33,96 <sup>2</sup>	2,29
16	"	34,70 <sup>2</sup>	1,57
17	"	36,00	1,06
18	"	37,22	0,82
19	"	40,61	0,43

в 21,2% и хлористого никкеля 11,6%. Изотерма, соответствующая  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  представляет почти продолжение изотермы для  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кривые пересекаются

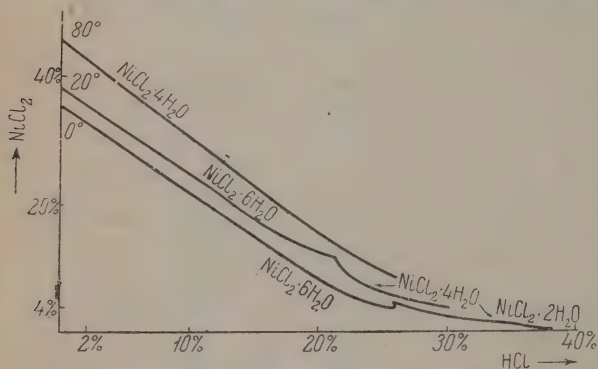


Рис. 1. Равновесие в системе  $\text{NiCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ .

же прибегая к помощи микроскопа. При выращивании заметно некоторое различие, не столько по форме, сколько по цвету. Так кристаллы  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  более крупные и травянисто-зеленого цвета, а кристаллы  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  гораздо мельче и зеленовато-желтые. Кривая, полученная Foot'ом при  $0^\circ$ , имеет в основном такой же ход, как и изотерма при  $20^\circ$ , если не считать область вблизи точек превращения.

<sup>1</sup> Данные Foot'a.

<sup>2</sup> Неустойчивая система, пересыщенная в отношении  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



Нулевая изотерма Foot'a, вычерченная по его данным, вблизи точек превращения  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  имеет изгиб, указывающий на существование двух величин растворимости хлористого никкеля при одной и той же концентрации соляной кислоты (см. рис. 1). Это явление обычно наблюдается в тех случаях, когда соль плавится в своей кристаллизационной воде и точка поворота кривой не дает указаний на существование таких точек, тем более при  $0^\circ$ .

Изучая растворимость хлористого никкеля в соляной кислоте при  $20^\circ$ , мы не нашли ничего похожего на картину, которую дает Foot. Если рассмотреть цифровой материал автора, относящийся к этим точкам на кривой, то оказывается, что данные анализа отличаются друг от друга на весьма малую величину, допускаемую как ошибки опыта, так что нельзя утверждать, что каждому анализу соответствует новая точка на кривой. Например:

HCl — 26,16%	NiCl <sub>2</sub> — 4,02%
„ — 25,90%	„ — 4,64%
„ — 26,11%	„ — 4,47%
„ — 26,23%	„ — 4,45%

Мы не имели возможности проверить данные автора для  $0^\circ$ , но характер соли и чрезвычайная близость точек, лежащих в пределах аналитических ошибок опыта, и наши исследования при температуре  $20^\circ$  заставляют нас все же сомневаться в существовании таких изгибов на кривой, почему мы и наметили путь работы в этом месте пунктиром.

Изучая растворимость при  $20^\circ$  и  $80^\circ$ , мы не обнаружили существование двух солей. Судя по кривой Foot'a, этот кристаллогидрат существует при больших концентрациях соляной кислоты; мы же не продвинулись в область этих конгегераций. Для практических задач полученные нами концентрации более чем достаточны.

Следовательно в кислых средах в равновесии с растворами существуют, смотря по температуре и кислотности, три кристаллогидрата:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Заключение

1. Изучено равновесие в тройной системе: хлористый никкель — соляная кислота — вода при  $20^\circ$  и  $80^\circ$ .

2. Установлено, что твердыми фазами при  $20^\circ$  в пределах кислотности от 0 до 21,2% является  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Выше 21,2% существует  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При 0 в пределах кислотности от 0% до 26,2% существует один только кристаллогидрат  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

В настоящей работе мы пользовались указаниями и советами проф. А. В. Раевского.

Поступило в Редакцию  
27 апреля 1934 г.

# РАСТВОРИМОСТЬ ФТОРОТАНТАЛАТА КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ

А. В. Бабаева и Л. Л. Клячко-Гурвич

НИИХ МГУ и Гиредмет

Соединения тантала и ниобия обладают столь близкими свойствами, что несмотря на многочисленные попытки до сих пор не найдено метода достаточно быстрого, удобного и дающего совершенное их отделение.

Металлический тантал, имеющий применение, главным образом, в электропромышленности, получается путем восстановления соединений тантала, свободных соединений ниобия. Поэтому задача полного отделения тантала от ниобия является актуальной задачей в технике получения тантала.

Из всех описанных в литературе методов разделения тантала и ниобия наиболее совершенным является метод Marignak'a,<sup>1</sup> несмотря на все неудобства работы с плавиковой кислотой. Метод основан на разделении двойных фтористых соединений тантала и ниобия, отличающихся различной растворимостью в слабо кислых растворах плавиковой кислоты. Однако при получении  $K_2TaF_7$  по методу Marignak'a на практике имеют место значительные потери тантала с одной стороны и все же недостаточное его освобождение от ниобия с другой. Этот метод требует дополнительных физико-химических обследований, на основании которых можно и должно устранить эти потери, увеличив выхода фторотанталата и дав условия максимального отделения от ниобия.

Задача сводится к изучению сложного равновесия, имеющего место в процессе получения фторотанталата и фторониобата калия.

По методу Мариньяка смесь окислов тантала и ниобия обрабатывается плавиковой кислотой и фтористым калием; при этом образуются двойные фтористые соединения, различно растворимые в присутствии  $KF$  и  $H_2F_2$ .

Таким образом при получении этих солей приходится иметь дело со сложной системой



Изучение такой системы представляет большие трудности, осложняющиеся еще больше отсутствием хорошей и быстрой методики определения тантала и ниобия при их взаимном присутствии.

Для удобства изучения этой многокомпонентной системы имеет смысл разбить ее предварительно на несколько более простых систем, из которых каждая имеет самостоятельное значение при производстве этих солей и их перекристаллизации.

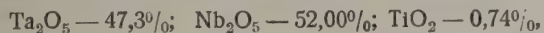
Таковыми системами могут быть следующие системы:

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| 1. $K_2TaF_7 - H_2F_2 - H_2O$ | 5. $K_2TaF_7 - H_2F_2 - KF - H_2O$            |
| 2. $K_2NbF_7 - H_2F_2 - H_2O$ | 6. $K_2NbF_7 - H_2F_2 - KF - H_2O$            |
| 3. $TaF_5 - KF - H_2O$        | 7. $K_2TaF_7 - K_2NbF_7 - H_2F_2 - H_2O$      |
| 4. $NbF_5 - KF - H_2O$        | 8. $K_2TaF_7 - K_2NbF_7 - H_2F_2 - KF - H_2O$ |

<sup>1</sup> Ann. ch. phys. 84, 5 (1866); J. pr. Chem. 97, 449, 454.

По вопросу изучения равновесия в этих системах в литературе имеется только работа Ruffa и Schiller'a,<sup>1</sup> пытавшихся изучить растворимость  $K_2TaF_7$  и  $K_2NbF_7$  в присутствии плавиковой кислоты и фтористого калия. Авторами при температурах 18—18,5° и 85—90° получено всего лишь несколько точек, по которым, конечно, нельзя вычертить изотерм, т. е. этих данных недостаточно, чтобы сделать суждение о влиянии различных концентраций  $H_2F_2$  и  $KF$  на растворимость рассматриваемых нас солей. Поэтому мы и предприняли полное обследование системы  $TaF_5—H_2F_2—H_2O$ . Избранные нами температуры были 0°, 20° и 80°, как наиболее важные в производстве солей.

Исходным продуктом для получения фторотанталата калия вначале нам служила техническая смесь пятиокисей тантала и ниобия с содержанием окислов 95,41%. Эта смесь после отделения  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  и  $SnO_2$  дала продукт следующего состава:



эту смесь окислов обрабатывали по Мариньяку хим. чист.  $H_2F_2$  и  $KF$  и двойные фтористые соединения отделялись многократной перекристаллизацией до полного отделения от  $Nb$  и  $Ti$ . В растворе все время необходимо было поддерживать кислотность, так как в воде эти окислы гидролизуются, давая основные, трудно растворимые соли. Позднее мы получали  $K_2TaF_7$  из технической смеси окислов, приготовленной на Электрозащитном заводе, которая подвергалась 5—6-кратной перекристаллизации из кислого раствора.

Соль, с которой мы в дальнейшем работали, имела состав:

Найдено %	Вычислено %
$Ta_2O_5$ 56,38	56,41
K 19,74	19,92

Опыты по исследованию системы производились в платиновой и кварцевой пробирке, которая помещалась в термостат и вращалась для перемешивания раствора до наступления равновесия. При температуре 0° перемешивание раствора производилось вертикальной платиновой мешалкой. Равновесие наступало через 2—4 часа. Момент его наступления констатировался по неизменяющемуся количеству фторотанталата калия в последовательно отбираемых пробах. Отбирание производилось после часового отстаивания раствора парафинированной (при 0° и 20°) или нагретой каучуковой (80°) пипеткой. Прозрачный раствор взвешивался в платиновом тигле с крышечкой, предварительно тарированном с водой и находящемся в стаканчике с притертой крышкой.

Для анализа отбиралось всего 4 пробы. Две из них шли для параллельного определения суммарно тантала и  $H_2F_2$  путем титрования едким натром с фенолфталеином, две следующие для определения тантала в виде  $Ta_2O_5$  и K в виде  $K_2SO_4$ . Тантал в виде  $Ta_2O_5$  определялся путем высаживания аммиаком из раствора, в котором предварительно фторотанталат калия разрушался нагреванием с конц. серной кислотой.

Состав твердой фазы определялся непосредственным анализом кристаллов и кроме того контролировался исследованием кристаллической структуры под микроскопом. Полученные результаты приведены в табл. 1, 2 и 3.

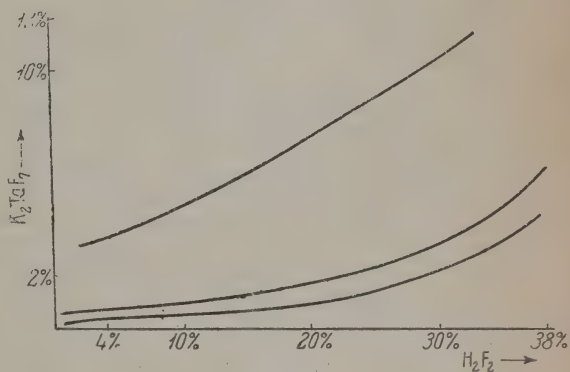


Рис. 1. Растворимость  $K_2TaF_7$  в водных растворах  $H_2F_2$ .

<sup>1</sup> Zts. anorg. Ch. 72, 342 (1911).



ТАБЛИЦА 1  
Температура 0°

№ по порядку	Состав раствора		Твердая фаза	Исходная смесь
	H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> в %	K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub> в %		
1	0,105	0,114	$K_xTa_yF_zO_n + K_2TaF_7$	$K_2TaF_7 + H_2O$ $K_2TaF_7 + H_2O + H_2F_2$
2	0,610	0,246		
3	1,757	0,287	$K_2TaF_7$	"
4	3,750	0,364	"	"
5	6,545	0,454	"	"
6	11,207	0,579	"	"
7	17,273	0,815	"	"
8	24,099	1,326	"	"
9	38,366	4,500	"	"

ТАБЛИЦА 2  
Температура 20°

№ по порядку	Состав раствора		Твердая фаза	Исходная смесь
	H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> в %	K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub> в %		
1	0,214	0,226	$K_xTa_yF_zO_n + K_2TaF_7$	$K_2TaF_7 + H_2O$ $K_2TaF_7 + H_2O + H_2F_2$
2	0,288	0,319		
3	0,223	0,555	$K_2TaF_7$	"
4	1,520	0,620	"	"
5	1,770	0,645	"	"
6	4,234	0,783	"	"
7	5,778	0,838	"	"
8	9,859	1,015	"	"
9	16,520	1,440	"	"
10	19,047	1,609	"	"
11	25,420	2,368	"	"
12	32,025	3,825	"	"
13	38,157	6,345	"	"

ТАБЛИЦА 3  
Температура 80°

№ по порядку	Состав раствора		Твердая фаза	Исходная смесь
	H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> в %	K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub>		
1	2,170	3,367	$K_2TaF_7$	$K_2TaF_7 + H_2F_2 + H_2O$
2	5,023	3,843		
3	7,550	4,305	"	"
4	10,230	4,863	"	"
5	16,690	6,331	"	"
6	24,233	8,820	"	"
7	32,610	11,444	"	"

На протяжении всех изотерм при всех концентрациях  $H_2F_2$  в качестве твердой фазы существует только  $K_2TaF_7$ , в водном же растворе имеет место гидролиз фторотантата с образованием основной соли, состав которой нами не установлен, так процесс гидролиза идет очень медленно и выделить одну основную соль не пришлось.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, 2 и 3, растворимость  $K_2TaF_7$  увеличивается с увеличением концентрации  $H_2F_2$ , что просто объясняется на основании закона разбавляющих масс.

Наши данные по растворимости  $K_2TaF_7$  в слабых растворах совпадают с результатами, приводимыми Maignak'ом. Так по Maignak'у растворимость  $K_2TaF_7$  в бромоводородном растворе при  $15^\circ$  равна 1 г соли на 200 г воды, по нашему же определению растворимость  $K_2TaF_7$  при  $20^\circ$  и кислотности 0,223% равна 1,12 г в 200 г воды.

Но результаты наших систематических исследований совершенно не совпадают с отдельными исследованиями Ruffa и Schiller'a, приведенными в табл. 4

ТАБЛИЦА 4

Температура $18^\circ$		Исходная смесь	Температура $90^\circ$		Исходная смесь
$H_2F_2$ в %	$K_2TaF_7$ в %		$H_2F_2$ в %	$K_2TaF_7$ в %	
4,47	1,89	$K_2TaF_7 + 4,47\% H_2F_2$	4,47	8,14	$K_2TaF_7 + 4,47\% H_2F_2$
20	1,76	" + 4,20% "	4,42	8,52	" + 4,20% "
30	7,60	" + 24,3 % "	24,30	15,50	" + 24,3 % "

Эти цифры для  $K_2TaF_7$  значительно превышают полученные нами. Анализируя расхождения, мы пришли к выводу, что очевидно, если не было систематических ошибок в опыте, Ruff и Schiller пользовались недостаточно чистой солью. Смесь  $K_2NbF_7$  должна увеличить результат, так как ее растворимость значительно по сравнению с  $K_2TaF_7$ . К сожалению авторы не приводят анализа вещества, которым они работали.

Непонятным остается и тот факт в опытах Ruffa и Schiller'a, что концентрация раствора  $H_2F_2$ , который насыщается солью, остается та же самая, несмотря на то, что в раствор переходит соль. Близость же наших данных с данными Maignak'a по растворимости в слабом растворе  $H_2F_2$  убеждает нас в правильности наших опытов.

#### Выводы

1. Изучена растворимость  $K_2TaF_7$  в воде в присутствии  $H_2F_2$  разных концентраций при  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  и  $80^\circ$ .
  2. Растворимость  $K_2TaF_7$  увеличивается с увеличением концентрации  $H_2F_2$  в растворе.
  3. Влияние  $H_2F_2$  на увеличение растворимости  $K_2TaF_7$  сказывается при более высоких температурах больше, чем при низких.
- Настоящее исследование выполнено при консультации проф. А. В. Раковского.

Поступило в Редакцию  
27 апреля 1934 г.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{AlBr}_3\text{—KBr}$ В БРОМИСТОМ ЭТИЛЕ

В. В. Плотников и С. И. Якубсон

Научно-исследовательский институт химии В. У. А. Н.

Как известно, раствор бромистого алюминия в бензоле обладает ничтожной величиной электропроводности; но если к этому раствору прибавить бромистого калия, то образуется хорошо проводящий раствор,<sup>1</sup> несмотря на малую диэлектрическую постоянную бензола, равную 2,26 при 19°. Бромистый же этил принадлежит к числу таких растворителей, в которых  $\text{AlBr}_3$  проводит ток довольно хорошо.<sup>2</sup> Для изоляции  $\text{AlBr}_3$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  не требуется добавление активизирующих электролитов. Естественно возникает вопрос, какие изменения произойдут в электрохимических системах проводящей ток системы  $\text{AlBr}_3\text{—C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , если к ней прибавить  $\text{KBr}$ , что обусловливает появление электропроводности бромистого алюминия в таких растворителях, как бензол, толуол и ксилол.

Исходные вещества, методика работы и данные измерения

Бромистый этил, препарат Kahlbaum'a, сушился над хлористым кальцием. При перегонке брались фракции, перегонявшиеся в одной точке, и сохранялись в запаянных ампулах. Бромистый калий той же марки сушился при 250° и сохранялся в эксикаторе. Бромистый алюминий готовился нами обычным способом. Измерения производились обычным способом, описанным в прежних сообщениях.<sup>3</sup> Электроды платинировались.

В прибор вносился сначала бромистый алюминий, затем бромистый калий, а  $\text{KBr}$  постепенно всыпался из ампулы. Для каждой серии опытов отношение  $\text{AlBr}_3$  к  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  оставалось постоянным, и менялось лишь процентное соотношение. Измерения производились при 18°. В табл. 1 даны значения удельной электропроводности для 4-х серий опытов, на кривой рис. 1 даны значения только для серий (I и IV), в виду наложения кривых друг на друга.

Растворимость бромистого калия в растворе бромистого алюминия в бромистом этиле очень невелика. В то время, как при молекулярном соотношении  $\text{AlBr}_3$  к  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  приблизительно 0,322—0,374 растворяется  $\text{KBr}$  0,2 моля,<sup>4</sup> — бромистого калия растворяется лишь 0,02 моля. На кривой удельной электропроводности по оси ординат отложены значения удельной электропроводности  $\chi$ , а по оси абсцисс — процентное содержание  $\text{KBr}$  в растворе  $\text{AlBr}_3$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . В табл. 2 приведены значения удельной электропроводности для раствора  $\text{AlBr}_3$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  с прибавкой и без прибавки  $\text{KBr}$ .<sup>5</sup> Для сравнения выбраны опыты с весьма близким процентным содержанием бромистого алюминия.

<sup>1</sup> Zts. phys. Chem. A. 138, 251 (1928).

<sup>2</sup> Ж. Р. Х. О. 34, 466 (1902).

<sup>3</sup> Zts. phys. Chem. A. 138, 251 (1928).

<sup>4</sup> В. А. Плотников и Горенбейн, Журн. Физ.-хим. цикла ВУАН I, 53 (1933).

<sup>5</sup> Данные уд. электропров.  $\text{AlBr}_3$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  взяты из работы В. А. Плотникова, Ж. Р. Х. О. 34, 466 (1902).



Как показывает таблица, прибавление  $\text{KBr}$  увеличивает удельную электропроводность системы в некоторых случаях почти в четыре раза.

### Электролиз

При электролизе с платиновыми электродами на аноде выделялся бром, а на катоде алюминий в виде кристаллов. Но, как и во всех других исследованных нами растворах, алюминий не удерживался на электродах, а осыпался на дно сосуда<sup>1</sup>.

При медном катоде и алюминиевом аноде на катоде в некоторых случаях образовался черный налет, и выделения кристаллического алюминия не наблюдалось.

ТАБЛИЦА 1

№ п/п	% $\text{AlBr}_3$	% $\text{KBr}$	$\kappa \cdot 10^3$
I	30,52	0,38	2,63
		0,58	2,79
		0,95	3,13
		1,27	3,32
		2,00	3,97
II	45,75	0,42	2,64
		0,59	2,40
		0,82	3,12
		0,86	3,52
		1,08	3,36
III	43,39	1,50	3,40
		0,59	2,54
		0,89	2,85
		1,56	3,57
		1,77	3,72
IV	52,63	2,03	3,95
		2,47	4,37
		0,39	2,73
		0,85	3,67
		1,87	4,24

ТАБЛИЦА 2

% $\text{AlBr}_3$	$\text{KBr}$	$\kappa \cdot 10^3$
46,3	—	2,21
45,75	1,86	3,38
42,6	—	1,94
43,49	2,47	4,37
30,1	—	0,85
30,52	2,0	3,97

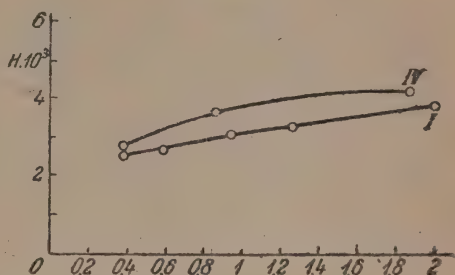


Рис. 1. Удельная электропроводность  $\text{AlBr}_3\text{—KBr}$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .  
I. 30,52%  $\text{AlBr}_3$ .  
IV. 52,63%  $\text{AlBr}_3$ .

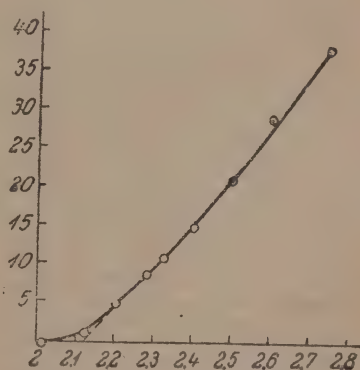


Рис. 2. Потенциал разложения  $\text{AlBr}_3\text{—KBr}$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .

вероятности, между раствором и образовавшимся осадком алюминия произошло химическое взаимодействие и растворение алюминия. Алюминиевый анод при опыте оказывался разбедненным.

Следует заметить, что в исследованных нами растворах наблюдалось растворение металлического алюминия даже и в отсутствии электрического тока. В некоторых случаях при этом наблюдалось выделение газа. Выделение газа на катоде при электролизе растворов  $\text{AlBr}_3$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  наблюдал еще Паттен<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> J. Phys. Ch. 8, 548 (1904).

## Потенциал разложения

Измерение voltaжа разложения производилось в сосуде с игольчатыми платиновыми электродами вольтметром с точностью в 0,02 V и гальванометром с точностью  $10^{-7}$  А. Измерению подвергался раствор с содержанием 31,1%  $AlBr_3$  и 1,04%  $KBr$ . Потенциал разложения  $AlBr_3 - KBr$  в  $C_2H_5Br$  равен — 2,02 V, время как рассчитанный по формуле Томсона он равен 1,78 V (рис. 2).

Высокую величину потенциала разложения следует приписать образованию комплекса в исследованной нами системе.

## Выводы

1. Система  $AlBr_3 - KBr$  в бромистом этиле обнаруживает довольно хорошую проводимость; при содержании 52,63%  $AlBr_3$  и 1,87%  $KBr$  значение удельной электропроводности равно  $4,24 \cdot 10^{-3}$ .

2. При электролизе с платиновыми электродами на аноде выделялся бром, на катоде кристаллический алюминий, который тотчас осыпался.

При электролизе с алюминиевым анодом последний заметно разъедался.

3. Потенциал разложения равен 2,02 V, как и в случае толуолового раствора той же системы.

Поступило в Редакцию  
3 мая 1934 г.

## УЧЕНИЕ О ЛИОФИЛЬНЫХ КОЛЛОИДАХ

## У. К ВОПРОСУ О РАСТВОРИМОСТИ ЖЕЛАТИНЫ И УСТОЙЧИВОСТИ ЕЕ ЗОЛЕЙ

Лаб-рия физической и коллоидной химии Всесоюзного кожевенного ин-та  
им. Кагановича

## Введение

В предыдущих сообщениях было указано, что такие

ОПЕЧАТКА

*errata*

заголовке к статье „Учение о лиофильных коллоидах“  
пропущена фамилия автора — И. Н. Путилова.

Общей химии № 2.

UNIVERSITY OF ILLINOIS  
LIBRARY-CHEMISTRY

рные сое-  
г из ряда  
римостью,

при рас-  
т о в ы м <sup>1</sup>  
лиофилов  
веса на  
функцио-

ойчивость

золей в присутствии фракций низкого молекулярного веса.

Вопросу о растворимости белковых веществ посвящен ряд работ Герцфельда<sup>2</sup> с сотрудниками, который создал „Abbauhüllen-Theorie“, заключающуюся в том, что белки только тогда переходят в „растворимое“ состояние, если их частицы покрыты продуктами распада белкового вещества. Теория Герцфельда не получила достаточного признания и мы хотим показать, что при пользовании предположениями этого автора вопрос о растворимости белков и устойчивости их золей приобретает большую ясность, чем это было до сего времени.

## Экспериментальная часть

Фракционирование желатины. Фракционирование желатины было проведено путем изучения растворимости желатины в воде при различных условиях. Основная работа при определении растворимости заключалась в следующем: пластинки желатины предварительно взвешивались на аналитических весах, помещались в бюксы, дистиллированной водой и оставались там на некоторое время при постоянной температуре. Затем пластинка вынималась из воды, определенный объем ее (0-20 см<sup>3</sup>), отмеренный пипеткой, выпаривался досуха в предварительно взвешенной фарфоровой чашечке на водяной бане. После этого чашечка ставилась на некоторое время в сушильный шкаф с температурой 90—100° и по охлаждении индикаторе взвешивалась. По разности мы находим вес растворившейся желатины. Пластинки желатины, вынутые из воды, обезвоживались погружением сначала в 96°/о

<sup>1</sup> С. Липатов, Ж. О. Х. 3, 685, 694 (1933); Липатов и Преображенская, Ж. О. Х. 4, 59 (1934); Липатов, и Путилова, Ж. О. Х. 4, 73 (1934).  
<sup>2</sup> Герцфельд, Bioch. Zts. 71, 391; 75, 146.



спирт, а затем в эфир и высушивались. После этого мы снова помещали пластины в бюксы с водой на то же время и при той же самой температуре и затем определяли количество растворившейся желатины как выше описано, и так до трех раз. Результаты опыта приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1  
Растворимость желатины

Навеска	Растворимость при 15° в мг на 100 см <sup>3</sup>			Растворимость при 22° в мг на 100 см <sup>3</sup>
	I раз	II раз	III раз	
0,5628	75,2	6,0	1,3	129,0
0,4382	49	4,7	1,2	94,2
0,4005	42,1	3,5	—	82,1
0,2910	93,9	3,1	0,5	58,2

Из табл. 1 видно, что практически вся растворимая часть желатины переходит в воду уже при первой обработке; растворимость при повторном погружении значительно меньше и ничтожна при третьем опыте.

Однако, если пластинки, подвергнутые такому трехкратному вымачиванию в воде, из которых все могущее раствориться уже отмыто, погрузить в воду при более высокой температуре (22°), то они снова начнут растворяться и при этом даже в том же случае, что и скорость растворения и растворимость будут значительно больше, чем в первом случае.

Очень легко показать, что желатина, растворившаяся при 15° и 22°, отличается друг от друга. Если остаток после выпаривания раствора желатины, полученного при 15°, обработать водой комнатной температуры, то он весь растворится в то время, как желатина, извлеченная при 22°, будет только набухать. Этот опыт показывает, что мицеллы желатины построены различным образом: наряду с мицеллами, в которых отдельные цепи хорошо ориентированы, существуют мицеллы с хаотическим расположением цепей; поэтому и температура разрушения мицелл оказывается не постоянной, а имеющей широкий интервал аналогично таковому при плавлении аморфных тел.

Для определения растворимости в присутствии фракции низкого молекулярного веса мы пользовались следующей методикой.

К шести навескам желатины (по 1 г каждая навеска), находящимся в бюксах, приливалось различное количество раствора фракции низкого молекулярного веса, а затем добавлением воды объем жидкости доводился до 20 см<sup>3</sup>. После трехкратного состояния из каждого бюкса пипеткой было взято 5 см<sup>3</sup> раствора в фарфоровую предварительно взвешенную чашечку, выпарено, высушено при 90° в сушильном шкафу и взвешено. По разности веса чашечки с сухим остатком и пустой определялся вес желатины, находящейся в растворе.

Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1.

На рис. 1 изображена зависимость между растворимостью и концентрацией фракции низкого молекулярного веса. Из рисунка следует, что присутствие фракции низкого молекулярного веса сильно повышает растворимость, другими словами фракция низкого молекулярного веса действует как пептизатор-стабилизатор на фракцию высокого молекулярного веса.

Адсорбция низкомолекулярной фракции происходит по месту липофильных (жирных) групп и приводит к лиофилизации поверхности частицы и динамической связи ее с растворителем<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Липатов, Соц. реконструк. и наука, вып. 8, 113 (1933)

Пептизирующее действие низкомолекулярной фракции можно представлять как тепление адсорбированных на ее поверхности частиц между мицеллами обеих ций. Поэтому можно ожидать и стабилизирующего действия ее.

ТАБЛИЦА 2

Содержание фр. н. м. в.	Общий вес сухого остатка	Растворимость желатины
—	0,0320	0,320
0,0246	—	—
0,0421	0,0785	0,0364
0,0842	0,1235	0,0393
0,1263	0,1672	0,0409
0,1684	0,2139	0,0455

Влияние низкомолекулярной фракции на устойчивость растворов высокомолекулярной уже было показано в работе Липатова на целлюлозе и ее эфирах, и подтверждаем это на зольях желатины двумя способами:

а) изучением скорости застудневания студня желатины в присутствии фракции низкого молекулярного веса.  
 б) изучением времени коагуляции желатины спиртом.  
 а) Скорость желатинирования в присутствии фракции низкого молекулярного веса. В восемь сухих узкогорлых колбочек одинакового объема наливало по 10 см<sup>3</sup> свежеприготовленного 4% раствора фракции высокого молекулярного веса. Затем в каждую колбочку помощью градуированной пипетки наливался объем 1% раствора фракции низкого молекулярного веса, указанный в соответствующей графе таблицы, и столько дистиллированной воды, чтобы общий объем полученного раствора был равен 20 см<sup>3</sup>. После этого растворы взбалтывались и колбочки

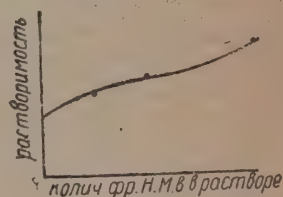


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 3

№ кол. бочек	К-во доб. 1% р-ра ф. н. в.	К-во добавл. Н <sub>2</sub> О	Время застудне- вания
1	8	12	95
2	4	16	101
3	9	17	99
4	2	18	87
5	1	19	79
6	0,5	19,5	75
7	0,25	19,75	—
8	0,000	20	70

наливались в подогретую воду. Когда содержимое колбочек приняло температуру 20°, колбочки были вынуты и перенесены в ванну с холодной водой (10°) и наблюдалось застудневание, через которое растворы желатины застудневают (мениск не деформируется при наклонении колбочек).

Результаты приведены в табл. 3.

б) Скорость коагуляции растворов фракции высокого молекулярного веса в присутствии фракции низкого молекулярного веса. Для опытов были приготовлены 2% растворы фракции высокого молекулярного веса, содержавшие различные количества фракции низкого молекулярного веса. Растворы наливались пипеткой в маленькие колбочки, куда предварительно было налито 10 см<sup>3</sup> спирта. Полученные растворы взбалтывались, и наблюдалось через некоторое время появление муты. На другой день после сливания к растворам было добавлено по 2 см<sup>3</sup> эфира и после пятичасового стояния образовавшийся осадок желатины был отфильтрован через взвешенный фильтр, высушен в эксикаторе и взвешен. Результаты опытов приведены в табл. 4, которая иллюстрируется рис. 2.

ТАБЛИЦА 4

№ оп.	Конц. н. м. ф. в 20 см <sup>3</sup> раствора	Время появления муты	Вес осадка
1	0,00	не появляется в течение 2-х часов	0,1072
2	0,04	58	0,1650
3	0,030	14	0,1816
4	0,020	5	0,1882
5	0,010	2	0,228
6	0,005	тотчас же	0,266

Из указанных таблиц видно, что и застуднение и коагуляция зелей жатины зависят от содержания в системе фракций низкого молекулярного веса.

Липатов<sup>1</sup> показал, что растворимая фракция будет адсорбирована поверхностью мицеллы, так что она будет своими липофильными группами обра-

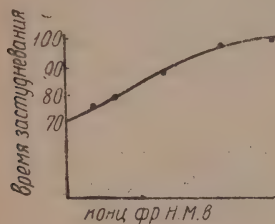


Рис. 2.

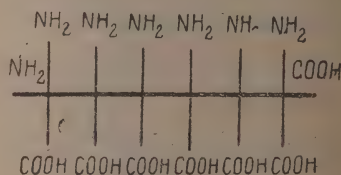


Рис. 3.

к лиофильным же группам поверхности мицеллы, а липофильные группы к ас-творителю, как это изображено на рис. 3. Наличие таких лиофильных групп на поверхности мицеллы приводит к тому, что ядро частицы будет защищать частицы от притяжения друг к другу. Принимая во внимание, что эти лиофильные группы сольватированы и динамически связаны с растворителем, такая частица (дет) испытывать тенденцию к старению и застуднению только в очень слабой степени, поскольку часть углеводородных цепей будет оставаться свободной. Незащищенные частицы будут легко связываться и вызывать застуднение.

Это ясно, если мерой устойчивости принять степень насыщения поверхности мицеллы фракцией низкого молекулярного веса<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> С. Липатов, Сорена. Loc. cit.

<sup>2</sup> Липатов, Ж. О. Х. 62, 31 (1930).



Имеем адсорбционное равновесие

Поверхность      Раств. фр.  
мицеллы +  
S                      C<sub>1</sub>

⇌

Продукт  
взаимодействия  
X

По теории Лангмюра:

$$X = S \cdot \frac{KC}{1+KC}$$

В пределе при  $C \rightarrow \infty$   $X = S$ . Это значит, что устойчивость системы  $B = \frac{X}{S}$  максимальная в том случае, когда  $B = 1$  ( $X = S$ ) и минимальной, когда  $B = 0$ . Устойчивость всегда будет  $< 1$ , так как фракция никогда не покрывает полностью поверхности мицеллы.

Весьма вероятно, что стабилизирующее действие оказывают не продукты распада белкового вещества, как это предполагает Герцфельд, а цепочки глав-валентностей, образующиеся при разрушении его мицелл.

Этому вопросу мы посвятим следующие статьи.

### Выводы

1. Показано, что растворимость желатины зависит от концентрации фракций низкого мицеллярного веса.

2. Показано, что низко-мицеллярная фракция, адсорбируясь поверхностью мицелл желатины, стабилизирует эти мицеллы. Устойчивость золь желатины зависит от содержания фракций низкого мицеллярного веса и возрастает с увеличением концентрации.

Работа была выполнена по предложению и под руководством проф. С. М. Лигова.

Поступило в Редакцию  
10 мая 1934 г.

## К УЧЕНИЮ О ЛИОФИЛЬНЫХ КОЛЛОИДАХ

## V. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФРАКЦИЙ ЖЕЛАТИНЫ

И. Н. Путилова и С. М. Липатов

Лаборатория физической и коллоидной химии ВИКП

## § 1. Введение

Уже давно было известно существование двух фракций желатины, и исследованию их физико-химических свойств было посвящено не мало работ.

Нортроп и Кунитц<sup>1</sup> в последнее время разделили желатину на две фракции: растворимую в воде и набухающую. Они предполагают, что подбором подходящего метода фракционирования можно добиться дальнейшего разделения полученных ими фракций и получить новые фракции, число которых по их мнению может быть очень велико.

Линденштром-Ланг,<sup>2</sup> занимавшийся фракционированием другого белкового вещества — казеина, также приходит к заключению, что число фракций, которое может быть получено, практически неограниченно. С принципиально иным взглядом по вопросу о фракционировании желатины мы встречаемся в некоторых старых работах. Смит,<sup>3</sup> изучавший оптическое вращение желатины, нашел, что последнее зависит от температуры; при повышении температуры оно уменьшается, достигая минимума при 30—35° и при дальнейшем повышении температуры остается неизменным. Вращение не изменяется также и при температурах ниже 15°. Появление он объясняет тем, что желатина существует в двух формах: форме А — золь не существует ниже 15°, форма В — гель не существует выше 35°. При температурах, заключающихся в интервале 15—35°, обе формы находятся в равновесии друг с другом:



Нагорный,<sup>4</sup> получавший две фракции желатины осаждением спиртом 1, водного раствора, склонен считать их за два химически различных индивидуума.

В наших предыдущих работах было указано, 1) нерастворимая фракция переходит в золь за счет растворимой и 2) обе фракции показывают одинаковый тепловой эффект соответственно набухания и растворения.

В настоящей работе мы попытались несколько подробно остановиться на изучении как метода фракционирования, так и свойств образующихся фракций.

## § 2. Фракционирование желатины

Метод фракционирования, примененный нами, был основан на описанном в предыдущей работе опыта. 200 г желатины, очищенной электролизом от и-

<sup>1</sup> Нортроп и Кунитц, J. of gen. Physiol. 10, 161 (1926).

<sup>2</sup> Линденштром-Ланг, C. R. Lab. Carlsberg 17, 9 (Сбл. 1929, II, 2734).

<sup>3</sup> Смит, J. Amer. Chem. Soc. 41 (1919).

<sup>4</sup> Нагорный, Koll. Z. 41, 123 (1927).

электролитов, были обработаны дистиллированной водой в течение 5 дней; полученный раствор № 1 слит, в оставшуюся желатину вновь наливалось некоторое количество воды и она оставлялась на два дня. После этого, слив с желатины, мы наливали туда свежую воду при температуре  $22^{\circ}$  и погрузив весь сосуд желатиной в большую баню с теплой водой, поддерживали в ней температуру в течение четырех часов. Так был получен раствор № 2.

Оставшаяся нерастворимая желатина была выпарена в вакууме при температуре  $40^{\circ}$  и окончательно высушена в эксикаторе с концентрированной  $H_2SO_4$  — была получена фракция № 1.

Раствор № 2 также был выпарен при нагревании до  $40^{\circ}$  с применением вакуума и высушен в эксикаторе — фракция № 2.

К раствору № 1 был добавлен равный объем 96% этилового спирта, спустя время выпавший белый осадок отфильтрован и высушен — фракция № 3, а изfiltrата, при выпаривании, получена фракция № 4. Все эти операции наглядно можно представить в виде схемы:

#### Схема фракционирования

Желатина +  $H_2O$  ( $15^{\circ}$ )

(Раствор № 1 равный объем 96% спирта)		(Нераствор. желатина промыта водой, обработана снова водой при $22^{\circ}$ )	
Раствор фракция № 4	Осадок фракция № 3	Раств. № 2 фракция № 2	Нераств. желат. фракция № 1

Кроме этого нами была получена растворимая желатина путем продолжительного кипячения 10% раствора желатины в течение 48-ми часов. Студень, полученный после охлаждения раствора, подвергнутого столь длительному кипячению, был разрезан на мелкие кусочки и обработан водой. При испарении раствора получена фракция № 5.

### § 3. Физико-химические свойства фракций

а) Осмотическое давление. Наша дальнейшая работа заключалась в исследовании полученных фракций.

Фракция № 1 оказалась нерастворимой в воде при обычной температуре, но набухает и растворяется при повышенной температуре, образуя желатинообразную массу. От исходной желатины она отличается несколько меньшей прозрачностью и большей скоростью застудневания. Фракция № 2 в воде комнатной температуры не растворяется и только набухает. При незначительном подогревании ( $20^{\circ}$ ) она переходит в раствор. Фракция № 4 растворима в воде при обычной температуре. Растворение происходит довольно медленно и заметно ускоряется при помешивании и подогревании. Полученные растворы обладают значительной способностью к пенообразованию и очень небольшой вязкостью. При выпаривании они становятся все более и более вязкими и напоминают по своей консистенции густой гуммиарабик или патоку. Такие сгущенные растворы, содержащие до 20% сухого вещества и более, уже обладают клеящей способностью, которая обусловлена возникновением структурной вязкости при таких высоких концентрациях. При охлаждении они медленно застывают в прозрачную стекловидную массу, плотно пристающую к стенкам, которая при дальнейшем высушивании в эксикаторе растрескивается и рассыпается на мелкие кусочки. Фракция № 3 по своим свойствам очень напоминает фракцию № 2. Фракция № 5, полученная при продолжительном нагревании желатины, оказалась легко растворимой в воде при низкой температуре и неспособной к застудневанию. В остальном ее свойства напоминают свойства фракции № 4.



Для определения мицеллярного веса фракций мы воспользовались методом осмотического давления. Осмотическое давление измерялось нами в осмометре, описанном в нашей предыдущей работе<sup>1</sup>, помещенным в термостат с температурой 20°. Результаты измерений приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что наибольший молекулярный вес обладает фракция № 1, что и следовало ожидать по ее растворимости. За нею следует фракция № 2, а затем фракция № 3 и 4. Фракция № 5, полученная при 48-часовом кипячении, имеет сравнительно высокий молекулярный вес. Это обстоятельство указывает на то, что в отсутствие электролитов кислот и щелочей, гидролиз желатины при повышенной температуре идет сравнительно медленно и приводит к образованию продуктов высокого молекулярного веса.

ТАБЛИЦА 1

Осмотическое давление и сольватация различных фракций

Название фракции	Концентр. г/л	Осм. давл.	M	b	Примечание
Фракция № 1	10 5	29 13	98,400	0,017	Время
" " 2	15 7,5	63 27	74,700	0,013	2 суток
" " 3	10 5	40 19	68,100	0,013	Т-ра
" " 4	25 10	210 69	38,500	0,010	20°
" " 5	25 10	290 100	26,300	0,009	

ТАБЛИЦА 2

Название фракции	Взятая навеска г	Раствор в см <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> О	Взято для опытов	см <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	t	P <sub>1</sub>	P <sub>1</sub> —P <sub>0</sub>	
№ 1	1,6931	20	5,5	7,3	23	762	741	1,2
" 1	1,6931	20	7,0	9,1	20	754	737	1,7
" 1	1,5920	50	7,5	2,1	19	758	742	1,6
" 2	1,0024	20	6,0	4,8	19	752	746	1,8
" 2	1,0024	20	6,0	4,6	18	761	746	1,0
" 4	1,0405	20	7,5	6,4	20	762	745	1,8
" 4	1,0405	20	8,5	7,5	22	760	743	1,5
" 5	2,0580	50	4,0	7,2	21	758	740	1,0

Мицеллярные веса и числа сольватации, приводимые в табл. 2, вычислены по уравнениям:

$$M = 22,4 (1 + \alpha t) \frac{1}{\left(\frac{1}{c} - b\right) \cdot p},$$

где  $M$  — мицеллярный или молекулярный вес растворенного вещества;  $\alpha = \frac{1}{273}$ ;  $t$  — осмотическое давление, выраженное в атмосферах;  $c$  — концентрация растворенного вещества в г/л и  $b$  — сольватация в л на 1 г растворенного вещества. Подставляя в это уравнение последовательно значения концентрации  $c$  и осмотического давления  $p$ , приводимые в табл. 1 и 2, и решая попарно полученные уравнения, находим значения величин  $M$  и  $b$ .

<sup>1</sup> Липатов и Путилова, Ж. О. Х. 4, 73 (1934).

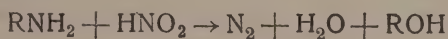
Значение сольватации, полученные при таком расчете, являются очень высокими: это можно объяснить только принимая во внимание осмотическую сольватацию, на что впервые было указано Нортропом и Кунитцем.

Интересно отметить, что значения  $b$  убывают с уменьшением мицеллярного веса. Наличие значительной сольватации и высокий мицеллярный вес у растворимой желатины, если принять теорию Нортропа и Кунитца, говорят за то, что у растворимой желатины частицы повидимому имеют структуру осмотических ячеек. И, следовательно, обычное фракционирование не позволяет нам выделить молекулярно растворенной желатины, и растворяющаяся при низкой температуре фракция низкого молекулярного веса состоит как из частиц, представляющих собой агрегаты молекул, так и из цепочек главных валентностей. Отмеченные высокие значения чисел сольватации должны быть приписаны осмотически и иммоционально связанному растворителю.

б) Определение длины цепи главной валентности. Что же представляет из себя цепочка главных валентностей желатины и какова ее длина?

Мы пытались разрешить этот вопрос химическим методом. В простейшем случае, если цепочка главных валентностей белковой молекулы построена из отдельных аминокислот, связанных друг с другом полипептидной связью, и каждая аминокислота имеет только одну  $\text{COOH}$ - и одну  $\text{NH}_2$ -группу, то каждая цепочка главных валентностей имеет только одну  $\text{COOH}$ - и одну  $\text{NH}_2$ -группу.

Для определения  $\text{NH}_2$ -групп мы пользовались методом Ван-Слейка, основанном на специфических особенностях реакции между первичными аминами и  $\text{N}_2$ , протекающей по схеме:



Реакция приводит к образованию свободного азота. Измеряя количество  $\text{N}_2$ , выделившегося при реакции, можно определить число аминокислот и длину цепочки в том случае, когда она построена из простых аминокислот.

Для того, чтобы решить вопрос о возможности применения метода Ван-Слейка для определения длины цепочки главных валентностей желатины, обратимся к работе Дакина<sup>1</sup>, показавшей, что главной составной частью желатины являются гликоколь (24,5%), пролин (9,5%) и оксипролин (14,1%).

Азот, входящий в состав пролина и оксипролина, не способен реагировать с  $\text{HNO}_2$  с выделением  $\text{N}_2$ . Все это позволяет нам предполагать, что, пользуясь методом Ван-Слейка, мы сможем составить себе хотя бы приблизительное представление о средней длине цепочки главных валентностей желатины и о том, будет ли ее величина одинакова у различных фракций.

Результаты, полученные нами с различными фракциями, приведены в табл. 2. Цифры для среднего молекулярного веса получены следующим образом. Желатинка желатины растворялась в определенном количестве воды, часть полученного раствора известной концентрации наливалась в бюретку прибора, другая часть — в реакционный сосуд. Если общее количество  $\text{N}_2$ , выделившегося при реакции и собранного в газовой бюретке над водой =  $7,3 \text{ см}^3$ , при атмосферном давлении  $p_1 = 762 \text{ мм рт. ст.}$  и температуре  $= 20^\circ$ , то вес его можно вычислить по уравнению

$$n = \frac{p v M}{RT},$$

ставляя в него  $v$ ,  $t$  и  $p$ , уменьшенное на упругость насыщенного водяного пара при этой температуре:

$$p = 762 - 21 = 741.$$

При подсчете получаем  $n = 8,21 \cdot 10^3$ .

<sup>1</sup> Дакин, J. Biol. Ch. 44, 524 (1920).



Половина этого количества была выделена  $\text{NH}_2$ -группой белка

$$\frac{n}{2} = 4,105 \cdot 10^3.$$

Теперь легко подсчитать, какой вес желатины будет реагировать одной  $\text{NH}_2$ -группой и согласно вышеприведенным рассуждениям будет отвечать весу одной цепочки  $M$ , если известно количество белка, взятого для реакции.

В нашем опыте

$$m = 0,4650 \text{ г}$$

$$M = \frac{14m}{n/2} = \frac{14 \cdot 0,4650}{4,105 \cdot 10^3} = 1592 \text{ г.}$$

Результаты таких подсчетов приведены в табл. 2, откуда мы видим, что длина цепочки главных валентностей имеет почти одну и ту же величину у всех полученных нами фракциях.

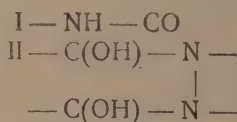
Этот факт подтверждается нашими исследованиями над теплотами растворения и набухания, опубликованными в предыдущей работе.<sup>1</sup>

Интересно отметить, что значения цепочки у фракции № 5, полученной при продолжительном кипячении желатины, по своей величине очень незначительно отличается от обычной желатины. Отсюда можно заключить, что в отсутствие электролитов распад белкового вещества при продолжительном нагревании идет главным образом по месту дополнительных связей между цепочками главных валентностей и почти не затрагивает самой цепочки.

Длины цепочки главных валентностей, полученные нами, достаточно близки и совпадают с результатами, приводимыми в работе Фодора.<sup>2</sup> Последний считает, что желатина в главной своей массе состоит из вещества, обладающего молекулярным весом 1500 (точнее 1486) и имеющего брутто-формулу  $\text{C}_{60}\text{H}_{98}\text{N}_{18}\text{O}_{21}$ .

В этой работе мы встречаемся с несколько иным взглядом на строение белков, чем обычно принятый. Фодор предполагает в белковой частице 3 типа связей:

нормальная полипептидная связь



связь энольного типа, отличающаяся от полипептидной связи тем, что соединение аминокислот друг с другом происходит без выделения воды.

III — связь дополнительными валентностями в смысле теории Мейера-Мара, приводящая к образованию мицелл.

Строение желатины он изображает в виде удвоенной формулы такого состава:

глицил — аланил — пролил

глицил — оксипролил — аланил — аланил

аланил — аланил — оксипролил — глицилпролил — аланил — глицил.

Такое строение стоит в противоречии с классическими работами Пауля и его сотрудников по определению эквивалентного веса желатины из соединений ее с кислотами и щелочами.

К представлению о длине цепочки белковой молекулы с другой стороны

<sup>1</sup> Loc. cit.

<sup>2</sup> Koll. Z. 63, 208 (1933).



но подойти, изучая соединения белка и дезамидированного белка с кислотами и щелочами.

Дезамидированный белок был впервые получен Скраупом<sup>1</sup>, при действии слок  $\text{HNO}_2$ . Ясно, что при такой реакции могли разрушиться только те аминокислоты  $\text{NH}_2$ , которые оставались свободными.

Блазель и Матула<sup>2</sup> приготовили в уксуснокислом растворе дезаминированный белок, который они высадили из раствора добавлением  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и затем очистили диализом. Поглощение  $\text{H}^+$  ионов 0,75% раствором дезаминоглутина в соляной кислоте достигало максимум  $8,5 \cdot 10^{-3}$ , в то время как для глютена при тех же условиях, теми же авторами была получена величина  $1,65 \cdot 10^{-2}$  и максимальное значение  $\text{H}^+$  связи вследствие дезамидирования оказалось пониженным в два раза. Подобные же результаты были получены Хичкоком<sup>3</sup>.

Все сказанное заставляет предполагать, что наименьший молекулярный вес цепочки главных валентностей должен быть по крайней мере в два раза больше ее эквивалентного веса, определенного по способности связывать кислоту. Согласно исследованиям Паули и Витта<sup>4</sup>, 1 г желатины может присоединять самое большее  $3 \cdot 10^{-5}$  г экв. кислот, что отвечает эквивалентному весу

$$\frac{1}{98 \cdot 10^{-5}} = 960 \text{ г}$$

вес цепочки главных валентностей = 1920 г.

С другой стороны, имея в виду то обстоятельство, что число дикарбоновых групп, входящих в состав желатины, очень незначительно, что каждая цепочка главных валентностей имеет только одну  $\text{COOH}$ -группу, получаем, и что эквивалентный вес, вычисленный по способности максимального поглощения щелочи желатиной, будет равен весу цепочки главных валентностей.

По данным Паули и Витта, 1 г желатины может присоединить максимум  $10^{-5}$  г экв. щелочи, т. е. кислый эквивалентный вес желатины равен

$$\frac{1}{57 \cdot 10^{-5}} = 1750 \text{ г.}$$

Мы видим и здесь достаточно хорошие совпадения с нашими результатами. Мы считаем однако, что наши цифры для длины цепочки главных валентностей могут быть скорее уменьшенными, чем преувеличенными, вследствие того, что мы не принимали во внимание входящих в состав молекул небольших количеств более активных аминокислот.

с) Химическая сольватация. В предыдущей работе было показано, что различные фракции желатины при взаимодействии с водой выделяют одинаковое количество тепла независимо от того, происходит ли при этом набухание или растворение. Величина химической сольватации, вычисленная нами из теплового эффекта, оказалась равной 0,20 на 1 г желатины. Пользуясь приведенными выше данными о величине цепи главных валентностей, можно подсчитать число активных групп и приблизительно оценить количество воды, фиксирующееся на этих группах.

Из химических данных мы нашли молекулярный вес желатины 1500 и количество атомов азота = 18.

Активными группами желатины являются  $\text{CONH}$ ,  $\text{NH}_2$  и  $\text{COOH}$ ; следовательно число активных групп в цепи равно 19.

Предположим, что каждая полярная группа способна присоединить только одну молекулу воды, тогда на всю цепь придется 19 молекул воды или 342 г ее

<sup>1</sup> Скрауп, *Bioch. Zts.* 10, 245 (1908).

<sup>2</sup> Блазель и Матула, *Bioch. Zts.* 58, 417 (1913).

<sup>3</sup> Хичкок, *J. of gen. Physiol.* 4, 597 (1922).

<sup>4</sup> Паули и Витт, *Bioch. Zts.* 174, 308 (1926).

на цепь, а т. к. вес ее выражается числом в 1500, то на 1 г желатины приходится воды

$$\frac{342}{1500} = 0,228 \text{ г,}$$

т. е. величина очень близкая к найденной нами из опыта.

### Резюме

Все вышесказанное позволяет нам считать, что представление о растворимой и нерастворимой желатине, как о двух веществах различной химической природы экспериментально не подтверждается, т. е. мы считаем недостаточно обоснованным утверждение о том, что переход золь  $\rightleftharpoons$  студень связан с коренным химическим изменением вещества (цепочки главных валентностей).

Далее мы показали, что число фракций, на которое может быть разделена обычная желатина, очень велико.

Полученные нами фракции состояли из мицелл различной величины. Величина мицелл наибольшая у трудно растворимой и наименьшая — у легко растворимой фракции. Большие величины сольватации фракций целесообразно объяснить осмотической теорией, предложенной Нортропом и Кунитцем.

Представление о двух типах связи в цепочке главных валентностей, выдвинутое Фодором, и предложенное им строение желатиновых молекул не подтверждаются цифрами, полученными нами как из собственных исследований, так и вычисленных из данных других исследователей, изучавших соединения желатинизированной желатины с щелочами и кислотами.

Длины цепочек главных валентностей, входящих в состав различных фракций, определенные нами, настолько мало отличаются, что заставляют нас предполагать, что все фракции составлены из различного числа цепочек главных валентностей, связанных друг с другом, и отличаются главным образом величиной мицелл.

Средняя величина цепочки главных валентностей, вычисленная нами, равна 1500. Эти данные достаточно хорошо совпадают с результатами, полученными нами из данных Паули и Витта для эквивалентного веса желатины.

Цепочка главных валентностей желатины повидимому является достаточно прочной и сравнительно мало изменяется при нагревании желатины в отсутствие электролитов. Все резкие изменения свойств желатиновых золь студней, происходящие при обработке их при повышенной температуре, должны быть отнесены к изменению величины и др. свойств мицеллы, представляющей из себя агрегат, состоящий из цепочек главных валентностей.

Поступило в Редакцию

10 мая 1934 г.

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГОМОЛОГОВ КАМФОРНОЙ ГРУППЫ

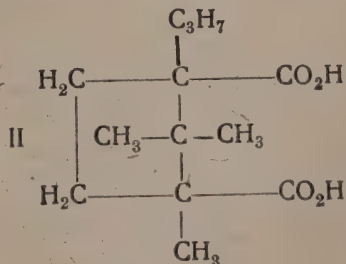
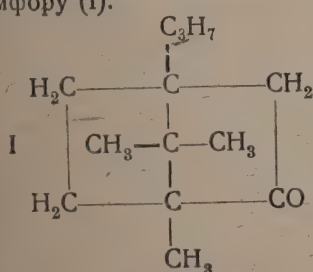
## IX. 4-ПРОПИЛКАМФОРА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин

Химическая лаборатория МИТХТ.

В предыдущей статье<sup>1</sup> нами было показано, что при отщеплении воды от третиного пропилборнилового спирта, полученного нами каталитическим гидрированием третиного аллилборнеола, образуется углеводород состава  $C_{13}H_{22}$ , гидратом которого по Бертраму-Вальбауму нами был получен новый вторичный спирт, пропилизоборнеол, и таким образом открыт новый ряд гомологов камфорной группы. Задача дальнейшего исследования в этой области заключалась прежде всего в том, чтобы ближе изучить и полнее охарактеризовать этот новый гомологический ряд камфоры, и в этом направлении настоящая работа значительно дополняет фактический материал предшествующей нашей статье. Ниже нами дается подробная характеристика, или полное описание целого ряда производных камфоры, частью новых, ранее не описанных, частью уже отмеченных нами в предыдущей работе, начиная с третиного пропилборнеола и кончая пропилкамфорной кислотой.

Для установления структуры основного ядра нового ряда гомологов камфорной группы, решающее значение следует приписать приведенным ниже опытам окисления пропилкамфорной кислоты. Опыты эти дали отрицательный результат, т. е. показали, что в пропилкамфорной кислоте, в  $\alpha$ -положении по отношению к той или иной карбоксильной группе, не содержится ни одного водорода. Принимая во внимание, что положение трех метильных групп в пропилкамфорной кислоте определяется строением основного камфорного ядра, естественно прийти к заключению, что четвертая боковая группа (пропильная) должна занимать в этой кислоте  $\alpha$ -положение по отношению к одному из карбоксиллов. Мы приходим к такому выводу, что полученная нами пропилкамфорная кислота должна иметь строение 1, 2, 2, 3, 1, 3-триметилпропилциклопентандикарбоновой кислоты и что соответственно нашим предположениям, высказанным в предыдущей статье, полученный нами новый гомолог камфоры должен представлять собою пропилкамфору (I).



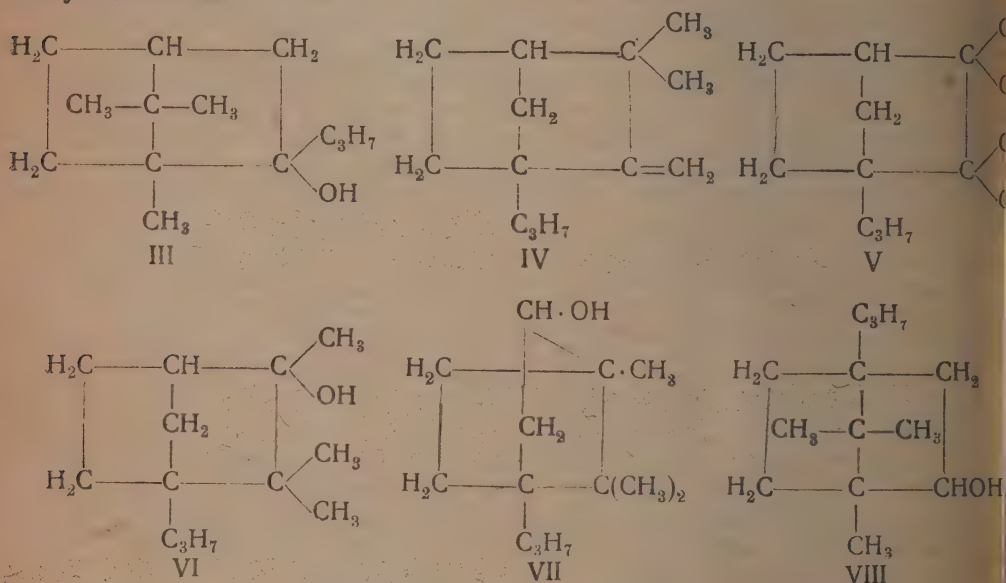
Вторая задача настоящего исследования заключалась в том, чтобы разъяснить некоторые особенности, которыми характеризуется в данном случае процесс гидра-

<sup>1</sup> Ж. О. Х. 3, 35 (1933).



тации по Бертраму-Вальбауму, эта основная реакция, служащая для перехода от углеводорода к соответствующему изоборнеолу.

Как было указано нами в предварительной форме в предыдущей статье подтверждается в настоящей работе, совокупность превращений, которые позволяют нам перейти от третичного пропилборнеола к 4-пропилизоборнеолу, вполне аналогичны тем превращениям, которые были ранее детально изучены в нашей лаборатории на примере переходов от третичного метилборнеола к 4-метилизоборнеолу и от третичного фенилборнеола к 4-фенилизоборнеолу<sup>3</sup>. В настоящее время можно считать общепринятым, что в основе этих переходов, как это было установлено работами нашей лаборатории, лежит особый вид открытой нами внутримолекулярной перегруппировки, которую мы будем называть нижекамфенной перегруппировкой 2-го рода. На примере перехода от третичного пропилборнеола (III) к пропилкамфену (IV) и промежуточные продукты гидратации последнего (V—к 4-пропилизоборнеолу (VII—VIII) всю эту систему превращений можно выразить следующей схемой:



Однако, как это было отмечено нами в предыдущей статье, по сравнению с ранее изученными в нашей лаборатории случаями, данный пример перехода от третичного спирта к соответствующему изоборнеолу обнаруживает некоторые существенные особенности.

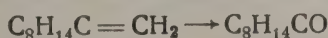
Прежде всего бросается в глаза, что, в отличие от почти количественно протекающей реакции гидратации  $\alpha$ -метилкамфена, большая часть указанного углеводорода  $C_{13}H_{22}$  получается после гидратации по Бертраму-Вальбауму обратно в неизменном виде; лишь небольшая часть его превращается при этом в уксусный эфир, который при обмыливании дает 4-пропилизоборнеол. Причиной этой особенности отчасти уже была нами выявлена: как оказалось, углеводород  $C_{13}H_{22}$ , получаемый отщеплением воды от третичного пропилборнеола, представляет собой вещество неоднородное: кроме  $\alpha$ -пропилкамфена, гидратация которого приводит к 4-пропилизоборнеолу, при данной реакции, как это было доказано нами, образуется также изомерный углеводород того же состава, при окислении которого щелочным хамелеоном нами была получена камфорная кислота. Таким образом

<sup>2</sup> С. С. Наметкин и Брюсова, Ж. Р. Х., О. 60, 265 (1928); Lieb. Ann. 459, 1 (1927).

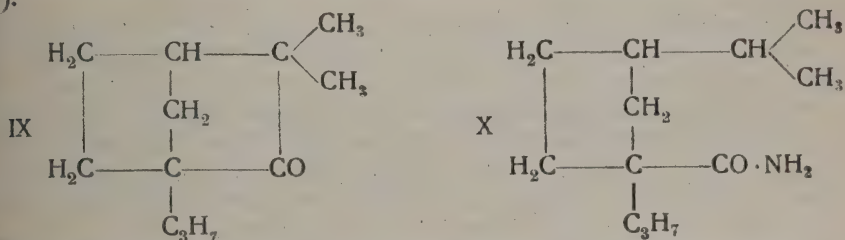
<sup>3</sup> С. С. Наметкин, А. С. Кичкина и Д. Н. Курсанов, Ж. Р. Х., О. 61, 1065 (1929); Journ. pr. Ch. 124, 144 (1930).

в предыдущей работе мы получили ясное указание, что дегидратация третичного пропилборнеола протекает частью с изомеризацией бициклической системы камфоры с образованием замещенного камфена, частью же без ее изомеризации. Легко видеть, что последнее направление реакции может дать начало одному из двух углеводородов с неизменной камфорной системой, отличающихся друг от друга лишь наличием двойной связи: пропенкамфану (XI), или пропилборнилену; при их окислении, очевидно, должна получиться одна и та же камфорная кислота.

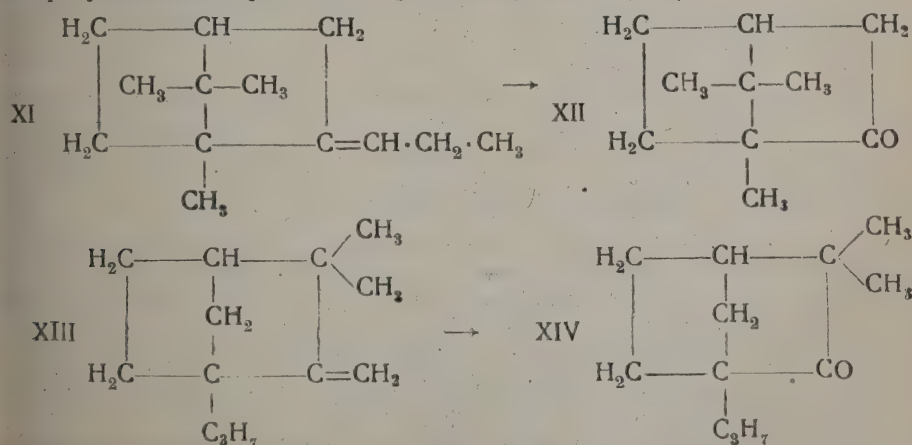
Для окончательного решения вопроса о строении обоих компонентов данной смеси углеводородов, мы подвергли ее действию высших окислов азота с последующей обработкой продукта реакции крепкой водно-спиртовой щелочью, в условиях, обеспечивающих успешный переход от камфена к камфенилону<sup>4</sup> по схеме:



В результате такой обработки нашего углеводорода  $C_{13}H_{22}$ , мы получили два кетона: один из них по своим свойствам бесспорно представляет собою обыкновенную камфору  $C_{10}H_{16}O$ ; другой имел состав  $C_{12}H_{20}O$  и представлял собою новый бициклический кетон, пропилкамфенилон. Строение этого последнего кетона было подтверждено отношением его к натрийамиду; в полном соответствии с отношением к этому реагенту камфенилона,  $\alpha$ -метилкамфенилона (фенхона) и  $\beta$ -метилкамфенилона<sup>5</sup>, наш новый представитель этого ряда бициклических кетонов (IX) разлагался при нагревании с натрийамидом в амид соответствующей кислоты (X), очевидно,  $\alpha$ -пропилкамфенилоновой (1,3,1-пропилизопропилциклопентанкарбоновой кислоты).



Образование камфоры и пропилкамфенилона, при взаимодействии углеводорода  $C_{13}H_{22}$ , с окислами азота с последующей обработкой продукта реакции едкой щелочью, полностью разъясняет состав указанной смеси углеводородов. Очевидно основными компонентами этой смеси являются: а) пропенкамфан (XI), служащий источником для образования камфоры (XII) и б) пропилкамфен (XIII), превращающийся при указанной обработке в пропилкамфенилон (XIV):



<sup>4</sup> Срав. Коттра и Hinticka, Lieb. Ann. 387, 293 (1912).

<sup>5</sup> Св. Земмлер, Ber. 39, 2578 (1906), Наметкин, Ж. Р. Х. О. 51, 139 (1920).



Значительный инкремент рефракции ( $+0,59$ ), отмеченный нами для данной углеводородной смеси в предшествующей статье, находится в полном соответствии с тем, что приведенным заключением о строении ее компонентов, характерным признаком которого является семициклическая двойная связь.

Дальнейшее исследование углеводородной смеси, образующейся при отщеплении воды от третичного пропилборнеола, показало, что между ее основными компонентами, пропенкамфаном и  $\alpha$ -пропилкамфеном, должна существовать некоторая взаимная связь, ближайшее изучение которой позволило нам значительно повысить выхода на продукт гидратации этой углеводородной смеси, 4-пропилизоборнеол.

Как уже было указано, однократная гидратация углеводорода  $C_{13}H_{22}$  дает крайне скромные выходы на 4-пропилизоборнеол, примерно 25—30%, считая за углеводород, вошедший в реакцию. В целях увеличения запасов этого алкоголя, подвергли углеводород, уже бывший однажды в реакции по Бертраму—Вальбауму, повторной гидратации и убедились в том, что реакция эта прошла вновь и притом с выходами не меньшими, чем при первичной гидратации. Такой результат заставил нас подвергнуть наш углеводород систематической повторной гидратации в одних и тех же условиях.

Мы проводили эту реакцию повторно с одним и тем же углеводородом четырех раз и более и получили результаты, которые можно выразить в следующих общих положениях:

1. От каждой загрузки в реакцию гидратации вступало примерно лишь 25% взятого в реакцию углеводорода.

2. При повторной гидратации углеводорода выхода на 4-пропилизоборнеол остаются примерно постоянными, составляя в среднем 27—30%, считая на вошедший в реакцию углеводород.

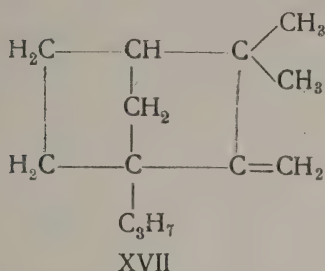
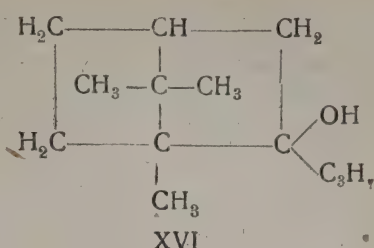
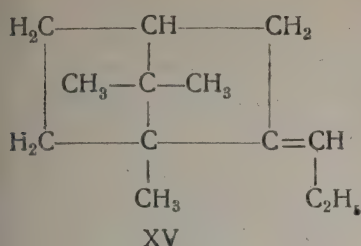
3. Большая часть физико-химических свойств углеводорода (его температура кипения, удельный вес и коэффициент рефракции), после повторной его гидратации сохраняется без изменения; исключение составляет лишь оптическая деятельность углеводорода, резко снижающаяся уже после первой его гидратации, а даже сменяющая свой начальный знак (—) на обратный (+).

Эти выводы, основанные на многократно повторявшихся опытах, позволяют сделать заключение, что между обоими компонентами нашей углеводородной смеси, т. е. между пропенкамфаном (XI) и пропилкамфеном (XIII), в условиях реакции гидратации по Бертраму—Вальбауму, существует некоторое равновесие, что в образовании 4-пропилизоборнеола принимают участие оба углеводорода данной смеси.

Действительно, если бы в образовании 4-пропилизоборнеола, согласно приведенной выше схемы (III—VIII), принимал участие лишь один углеводород данной смеси (очевидно  $\alpha$ -пропилкамфен), то, естественно, при повторной гидратации углеводородной смеси мы получили бы постепенное обеднение смеси этим компонентом, и, как следствие, постепенное снижение выходов на продукт его гидратации, 4-пропилизоборнеол. Одновременно, в виду извлечения из углеводородной смеси одного из ее компонентов, естественно было бы ожидать постепенного изменения основных физико-химических свойств углеводорода до и после гидратации. Так как действительность, как было указано, идет в разрез с этими положениями и так невозможно представить себе образование 4-пропилизоборнеола непосредственно из пропенкамфана, то логически приходим к выводу, что данная смесь углеводородов представляет собою некоторую равновесную в данных условиях систему: по мере извлечения из нее одного компонента, очевидно, пропилкамфена (превращающегося в уксусный эфир 4-пропилизоборнеола), часть другого компонента, пропенкамфана, изомеризуется в первый, т. е. пропилкамфен, восстанавливая таким образом нарушенное равновесие и обеспечивая дальнейшее образование уксусного эфира 4-пропилизоборнеола. Самый процесс изомеризации пропенкамфана (XV) в пропилкамфен (XVII), происходящий, надо думать, через промежуточное образование



ичного алкоголя (XVI), точнее через его уксусный эфир, можно представить следующей схемой:



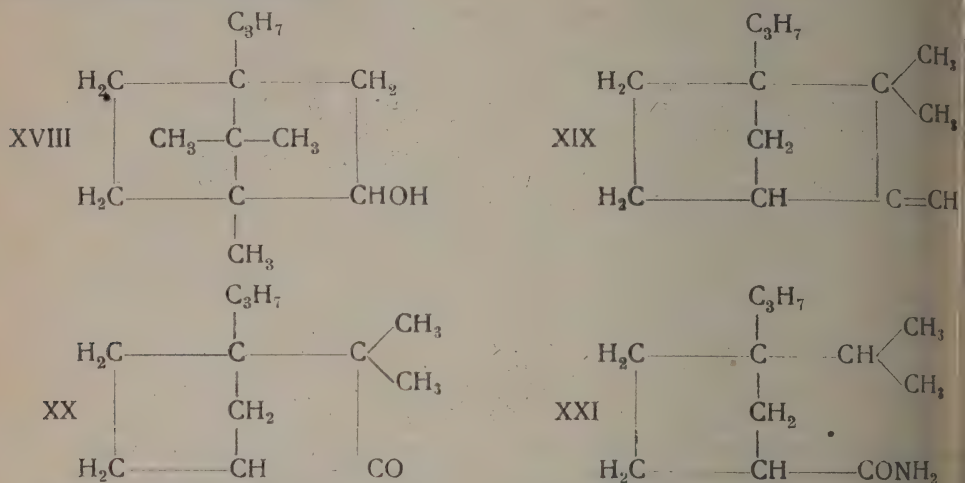
Процесс присоединения воды (соотв. уксусной кислоты) к пропенкамфану (XV): у особого характера двойной связи в этом углеводороде, отличного от слупамфена, протекает, повидимому, крайне медленно, и этим обстоятельством, на с пониженной скоростью гидратации пропилкамфена (XVII), должна объяся своеобразная медленность образования уксусного эфира 4-пропилизоборнеола, ой характеризуется данный случай камфеной перегруппировки II рода, в оте от простейшего случая этой перегруппировки—образования 4-метилизоборна.

Разработанный нами в настоящей работе способ получения 4-пропилизоборна дал наконец возможность поставить задачу исследования продуктов отщепения воды от этого гомолога изоборнеола. Продуктом этой реакции оказался водород  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ , по своим физическим свойствам оказавшийся чрезвычайно близким к углеводороду того же состава из третичного пропилборнилового спирта, что видно из следующего их сопоставления:

Углеводороды	Т. кип.	Уд. вес $d_4^{20}$	$n_{20}$	MR
Из третичного пропилборнилового спирта . . . . .	86—87° при 12 мм	0,87222	1,4786	57,94
Из вторичного пропилизоборнеола . . . . .	92—93° при 16 мм	0,87188	1,4770	57,74

Так как оба углеводорода при реакции Бертрама и Вальбаума дали и тот же продукт—уксусный эфир 4-пропилизоборнеола, то первое время казалось, что оба указанных углеводорода  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ —тождественны. Ближайшее исследование не подтвердило, однако, этого предположения. Оказалось, что при изомеризации углеводорода из вторичного спирта получается совершенно иной продукт, а именно, кетон того же состава,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ , но совершенно иных свойств, упомянутый выше  $\alpha$ -пропилкамфенилон. Что образовавшийся таким образом кетон состава  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  представляет собою также гомолог камфенилона, об этом мы убедились по реакции его с натрийамидом: и здесь реакция протекала

нормально, как для камфенилона и его гомологов, и привела к амиду соответствующей замещенной циклопентанкарбоновой кислоты (XXI). Очевидно так образом, что отщепление воды от 4-пропилизорборнеола приводит не к  $\alpha$ -пропилкамфену, а к другому изомерному углеводороду; таковым в данном случае может быть лишь  $\beta$ -пропилкамфен (XIX), образование которого из 4-пропилизорборнеола (XVIII) по камфенной перегруппировке (Вагнеровской) и последующее превращение этого углеводорода в  $\beta$ -пропилкамфенилон (XX) путем нитрозирования можно представить следующим образом:



Таким образом отщепление воды от 4-пропилизорборнеола протекает по совершенно аналогичной переходу от 4-метилизорборнеола к  $\beta$ -метилкамфенилону, подробно изученному в нашей лаборатории.<sup>6</sup> В обоих этих случаях переход от алко-голя к углеводороду сопровождается перегруппировкой I рода, ибо другой пере-группировки (II рода) здесь быть не может: положение 4 в обоих этих случаях уже занято.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В предыдущей работе при получении аллилборнилового спирта мы исходили из синтетической (недействительной) камфоры. В настоящем исследовании исходным материалом нам послужила японская правовращающая камфора; ее  $[\alpha]_D^{16} = +42$ .

#### Третичный аллилборниловый спирт

При многократном получении этого алкоголя в настоящей работе, вначале мы руководствовались попрежнему указаниями М. Хойна,<sup>7</sup> т. е. при взаимодействии магния с бромистым аллилом в эфирной среде предварительно активировали магни-йодистым аллилом. Специальный опыт показал, однако, что с таким же успехом в качестве затравки можно пользоваться, вместо иодистого аллила, несколькими кристалликами иода, сохраняя в остальном полностью прежнюю методику. Ал-лиловое масло поставлено 12 опытов получения третичного аллилборнилового спирта в этих ус-ловиях. Все они дали одинаково благоприятный результат: бромистый аллил вспа-л в реакцию полностью; камфоры, не вошедшей в реакцию, не оставалось; выход же на третичный алкоголь неизменно составляли 90—96% теорич.

Вращение в спиртовом растворе:

Навеска: 3,0137 г;  $P = 8,95\%$ ;  $d_4^{15} = 0,8264$

$\alpha = -1,12$  ( $l = 1$  дм);  $[\alpha]_D^{15} = -15,14^\circ$

<sup>6</sup> Наметкин, Ж. Р. Х. О. 51, 139 (1920); Наметкин и Брюсова, Ж. Р. Х. О. 60, 265 (1928).

<sup>7</sup> Ж. Р. Х. О. 44, 1844 (1912).

## Третичный пропилборниловый спирт (III)

Гидрирование аллилборнилового спирта для превращения его в третичный борниловый спирт производилось во всем согласно описанному в предыдущей работе. Результаты на этот раз были несколько более благоприятны: отгонки растворителя (спирт), в среде которого происходило гидрирование, ок (пропилборниловый спирт) почти нацело закристаллизовывался уже при комнатной температуре; жидкой части, получавшейся в предшествующей работе, в количестве до 20—25% от сырого продукта реакции, на этот раз почти вовсе не получалось.

Оптически деятельный третичный пропилборниловый спирт представляет собою чистое кристаллическое вещество с т. пл. 30—32° (в пробирке); температура плавления его 30,5—31°; при 13 мм нацело перегоняется при 118°.

Вращение в спиртовом растворе:

Навеска: 2,0230 г;  $P = 8,79^\circ$ ; уд. вес раствора  $d_4^{16,5} = 0,8229$

$\alpha = -0,52$  ( $l = 1$  дц);  $[\alpha]_D = -7,19^\circ$

Анализ алкоголя дан в предыдущей статье.

Дегидратация третичного пропилборнилового спирта  
Углеводород  $C_{13}H_{22}$

Получение из третичного пропилборнилового спирта углеводорода  $C_{13}H_{22}$  производилось действием на алкоголь бисульфата натрия во всем согласно описанному ранее. Свойства полученного углеводорода лишь немного отличались от описанных в предшествующей статье.

Т. кип. 86—87° при 12 мм;  $d_4^{20} = 0,8722$ ;  $n_D^{20} = 1,4786$

Молекулярное лучепреломление

$C_{13}H_{22}$ . Вычислено  $MR = 57,37$  (одна дв. связь)  
Найдено  $MR = 57,94$

Вращение (без растворителя);  $l = 1$  дц.

$\alpha = -32,02$ ;  $[\alpha]_D = -36,71^\circ$

Гидрирование углеводорода  $C_{13}H_{22}$   
Углеводород  $C_{13}H_{24}$

5 г углеводорода  $C_{13}H_{22}$  в растворе примерно 15—20 г ледяной уксусной кислоты были прогидрированы с катализатором платиновой чернью (0,1 г) при комнатной температуре. Гидрирование велось при постоянном встряхивании и пошло нацело только по истечении 7 часов. Продукт гидрирования был отфильтрован от платиновой черни, затем нейтрализован при охлаждении едким кали и после обычной обработки был дважды перегнан в вакууме при 14 мм. Свойства полученного углеводорода оказались следующими:

Т. кип. 93,5—94° при 14 мм;  $d_4^{20} = 0,86708$ ;  $n_D^{20} = 1,4679$

Молекулярное лучепреломление.

$C_{13}H_{24}$  Вычислено  $MR = 57,83$   
Найдено  $MR = 57,75$

Анализ:

0,1018 г вещ.; 0,3221 г  $CO_2$ ; 0,1210 г  $H_2O$   
0,1014 г вещ.; 0,3209 г  $CO_2$ ; 0,1219 г  $H_2O$

$C_{13}H_{24}$  Вычислено %: C 86,57; H 13,43.  
Найдено %: C 86,29; 86,31; H 13,30; 13,45.

Гидрирование углеводорода  $C_{13}H_{22}$  в спиртовом растворе не пошло совершенно — реакция велась два часа и водород не поглощался.



### Уксусный эфир пропилизоборнеола

В предыдущей работе нам не удалось выделить продукта присоединения уксусной кислоты к углеводороду  $C_{13}H_{22}$ , т. е. уксусного эфира пропилизоборнеола. На этот раз, снизив давление при перегонке до 6—7 мм, мы получили этот эфир в чистом виде.

Получение уксусного эфира из углеводорода  $C_{13}H_{22}$  мы производили в условиях Бертрама-Вальбаума нагреванием углеводорода с ледяной уксусной кислотой в присутствии разбавленной серной. Нагревание велось на водяной бане при 50—60° в течении 10—12 час. После обычной обработки продукт реакции — уксусный эфир, был дважды разогнан в вакууме при 6—7 мм. Он оказался бесцветной жидкостью с приятным фруктовым запахом и следующими свойствами:

Т. кип. 123—124° при 6,5—7 мм;  $d_4^{20} = 0,96218$ ;  $n_D^{20} = 1,4692$

Молекулярное лучепреломление:

$CH_3COOC_{13}H_{23}$ . Вычислено  $MR = 68,61$

Найдено  $MR = 68,96$

Анализ эфира:

$C_{15}H_{26}O_2$ . 0,1167 г вещ.: 0,3227 г  $CO_2$ ; 0,1130 г  $H_2O$   
Вычислено %: С 75,57; Н 11,00.  
Найдено %: С 75,41; Н 10,84.

При перегонке под более высоким давлением эфир легко разлагается на углеводород и уксусную кислоту. В виду этого, при последующих повторных опытах этерификации углеводорода  $C_{13}H_{22}$  мы не стремились к выделению этого эфира каждый раз в чистом виде, а ограничивались отгонкой невошедшего в реакцию углеводорода; остаток же, без всякой его дальнейшей очистки, подвергали перегонке для превращения во вторичный пропилизоборниловый спирт.

Повторные опыты этерификации углеводорода  $C_{13}H_{22}$

При однократной этерификации углеводорода  $C_{13}H_{22}$  с последующим гидролизом образовавшегося эфира выхода на вторичный пропилизоборнеол составило в среднем 25—30%, при чем в реакцию вступало не больше одной четверти загруженного углеводорода. Однако повторные опыты этерификации углеводорода не вошедшего в реакцию, дали возможность значительно повысить общий выход на спирт. Результаты этих повторных этерификаций собраны в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№№ этерификаций	Колич. взя- того в ре- акцию угле- водорода г	Расход углеводо- рода г	Кол-во полученного пропилизоборнилового спирта		Продол- жение реак- ции этери- фикаци- и час
			в г	в %	
I этерификация . . . . .	167	40	12,7	28,8	15
II . . . . .	127	34	10,4	27,8	15
III . . . . .	93	25	8,6	31,2	15
IV . . . . .	68	18	5,2	26,4	13

Как видно из табл. 1, выхода на пропилизоборнеол при второй, третьей и четвертой этерификациях одного и того же углеводорода остаются в пределах ошибки опыта постоянными. Характерно также, что свойства углеводорода не вошедшего в реакцию, остаются также постоянными, за исключением оптического вращения, которое резко падает уже после первой этерификации, а затем, после второй этерификации, даже меняет знак на обратный (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Этерификация	Т. кип.	Уд. вес $d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Молекуляр- ное луче- преломле- ние $MR$	Вращение $[\alpha]_D$
о этерифик.	85—86 (12 мм)	0,8761	1,4778	57,55	—36,71
осле I этер.	83—84 (11 мм)	0,8756	1,4778	57,59	—1,76
II	85—86 (12 мм)	0,8762	1,4778	57,55	+0,49
III	82—83 (10 мм)	0,8760	1,4779	57,55	+2,05
IV	83—84 (11 мм)	0,8756	1,4780	57,60	+2,42

Вероятное объяснение этих особенностей этерификации углеводорода  $C_{13}H_{22}$  выше, в теоретической части. Для суждения же о ближайшем составе этого углеводорода можно воспользоваться данными, полученными при его нитрозировании.

### Нитрозирование углеводорода $C_{13}H_{22}$

40 г углеводорода  $C_{13}H_{22}$ , полученного отщеплением воды от третичного пилборнилового спирта и последовательно трижды подвергнутого действию уксусной кислоты по Бертраму-Вальбауму, были обработаны в растворе петролейного эфира высшими окислами азота в условиях, подробно описанных Миппа и Хинттика для превращения камфена в камфенилон. Общая картина реакции оказалась та же, что и при камфене: жидкость, вначале голубого цвета, на третьи сутки окрасилась в темно-зеленый цвет и при стоянии разделилась на два слоя: верхний эфирный слой желтого цвета и нижний тяжелый маслянистый слой темнозеленого цвета. Продукт реакции нагревался далее с холодильником меши с водноспиртовой щелочью (80 г КОН, 350 г воды и 30 г винного спирта). После отгонки петролейного эфира и части спирта, остаток кипятился на масляной бане с обратным поставленным холодильником в течении 15 час. При этом наблюдалось обильное выделение аммиака. При перегонке с водяным паром продукта реакции, было собрано маслянистое вещество, легко растворившееся в петролейном эфире. Этот раствор был высушен прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя, остаток, около 6 г, был разогнан в вакууме. Разгонка последующие исследования показали, что продуктом данной реакции является вещество неоднородное, а именно — два следующих кетона:

1) Кристаллический кетон, который, будучи отжат на пористой ткани, плавился около  $170^\circ$ . Приготовленный из этого кетона семикарбазон плавился т. пл.  $236—237^\circ$ . Так же совершенно плавился семикарбазон, специально приготовленный для сравнения из недеятельной камфоры. Смесь этих двух семикарбазонов не обнаружила при плавлении ни малейшей депрессии. Кетон, обратный полученный из первого семикарбазона, показал т. пл.  $173—174^\circ$  и также плавилась смесь этого кетона с недеятельной камфорой. Таким образом, не может быть никакого сомнения, что один из кетонов, полученных нами нитрозированием углеводорода  $C_{13}H_{22}$  с последующей обработкой продукта реакции щелочью, является этой камфорой (XI—XII).

2) Жидкий кетон, представляющий собою:  $\alpha$ -пропилкамфенилон  $C_{12}H_{20}O$  (XIV).

Этот новый бициклический кетон представляет собою бесцветную, маслянистую жидкость с запахом, напоминающим фенхон. Его физические свойства:

Т. кип.  $114—115^\circ$  при 9 мм;  $d_4^{20} = 0,96405$ ;  $n_D^{20} = 1,4846$ .

Молекулярное лучепреломление:

$C_{12}H_{20}O$ . Вычислено  $MR = 53,23$ .

Найдено  $MR = 53,52$ .

Анализ: 0,1016 г веш.: 0,2967 г  $CO_2$  и 0,1048 г  $H_2O$

$C_{12}H_{20}O$ . Вычислено %: С 79,93; Н 11,19

Найдено %: С 79,65; Н 11,54.



Семикарбазон  $\alpha$ -пропилкамфенилона образуется, подобно семикарбазону фенона, крайне медленно. Перекристаллизованный из горячего метилового спирта семикарбазон был получен в виде мелких бесцветных призм, с т. пл. 196—198° с разложением.

При нагревании с натрийамидом кетон, как типичный гомолог камфенилона, дал кристаллический продукт, очевидно, амид соответствующей кислоты (X). К сожалению, случайные причины помешали ближайшей характеристике этого вещества.

#### 4-Пропилизоборнеол (VIII)

Пропилизоборниловый спирт получался нами омылением его уксусного эфира водноспиртовым раствором едкого кали при нагревании на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Затем реакционная смесь выливалась в холодную воду, и выделившееся масло экстрагировалось петролевым эфиром. После отгонки растворителя, остаток при охлаждении закристаллизовывался в колбе в крупнокристаллическую массу. При медленном испарении раствора пропилизоборнеола в петролевом эфире, алкоголь выделяется в виде крупных ромбоэдров с резко очерченными гранями.

Пропилизоборнеол представляет собою бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 57—58°. Из чистого уксусного эфира он получается с выходами близкими к теоретическим; всего на этот раз нами было приготовлено около 60 г спирта.

Вращение в спиртовом растворе:

$$\text{Навеска: } 1,0679 \text{ г; } p = 8,82\%; \text{ уд. вес раствора } d_4^{15} = 0,8235.$$

$$\alpha = +0,45 \text{ (} l = 1 \text{ дм.)}; [\alpha]_D = +6,20^\circ.$$

Анализ алкоголя дан в предшествующей статье.

#### 4-Пропилкамфора (I)

Переход к этому кетону от пропилизоборнеола, мы осуществляли, как описано в предыдущей статье, окислением алкоголя азотной кислотой. Вот один из опытов, проведенных нами:

К смеси 41 г азотной кислоты уд. вес 1,4 и 8 г азотной кислоты удельного веса 1,5 было прибавлено по частям 19,4 г пропилизоборнилового спирта. Так как наблюдается заметное разогревание, то смесь в начале реакции приходится охлаждать холодной водой, все время энергично перемешивая. Реакция окисления алкоголя оканчивается примерно через 3 часа. Затем реакционная смесь выливается в холодную воду, где тотчас же выпадает кристаллическая масса пропилкамфора. Дальше, после обычной обработки, пропилкамфора перегоняется с водяным паром в присутствии небольшого количества щелочного раствора хамелеона. Из 19,4 г пропилизоборнилового спирта нами было получено 17 г сухой пропилкамфоры, т. е. 88,5% от теории.

4-пропилкамфора — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 62°; оптически недействительна. Анализ кетона дан в предыдущей статье.

Семикарбазон пропилкамфоры получен обычным путем. После перекристаллизации из разбавленного метилового спирта получились тонкие иголки с т. пл. 202° (без разложения).

Определение азота по Дюма:

$$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}.$$

$$0,1160 \text{ г вещ.}; 16,6 \text{ см}^3 \text{ азота (} 12^\circ; 760,8 \text{ мм.)}$$

$$\text{Вычислено } \%: \text{ N } 16,73$$

$$\text{Найдено } \%: \text{ N } 16,91$$

Оксим пропилкамфоры получен действием свободного гидросиламина а кетон при нагревании на водяной бане в течение семи часов до кипения реакционной смеси. Затем реакционная смесь была слита в холодную воду; выпавший осадок был отфильтрован и перекристаллизован из разбавленного винного спирта.



ились мелкие призмы с т. пл. 114,5—115°. Реакция при указанных условиях шла с выходом близким к теоретическому.

Анализ оксима:

0,1309 г вещ.; 0,3562 г CO<sub>2</sub>; 0,1295 г H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>ON. Вычислено %: C 74,57; H 11,08.  
 Найдено %: C 74,21; H 11,07.

#### 4 - Пропилборнеол (XVIII)

Этот алкоголь получен восстановлением пропилкамфоры в спиртовом растворе металлическим натрием, взятом в избытке. На 3 г пропилкамфоры нами было взято 20—25 см<sup>3</sup> спирта и 3,5 г металлического натрия; последний вносился порциями в кационную смесь постепенно, но так, чтобы спирт все время кипел. После охлаждения всего натрия, реакционная смесь нагревалась приблизительно еще 10 минут на водяной бане, затем была слита в холодную воду, где, после нейтрализации раствора слабой серной кислотой, выпал осадок. Последний был отфильтрован и промыт многократно водой. Из 3 г пропилкамфоры было получено 2,8 г пропилборнеола.

Пропилборнеол представляет собою бесцветное кристаллическое вещество с приятным запахом, напоминающим сосновый экстракт (уксусный эфир борнеола); не летуч; т. пл. 50—51°.

Анализ:

0,1191 г вещ.; 0,3458 г CO<sub>2</sub>; 0,1296 г H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O. Вычислено %: C 79,51; H 12,33.  
 Найдено %: C 79,18; H 12,18.

#### 4-Пропилкамфан C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>

Этот новый бициклический углеводород предельного характера был получен каталитическим разложением, по методу Кижнера-Вольфа, гидразона пропилкамфоры.

Гидразон 4-пропилкамфоры был приготовлен нагреванием 10 г пропилкамфоры с 8 г гидразингидрата в запаянной трубке в течение 8 часов при 180—190°. Гидразон представляет собою бесцветное кристаллическое вещество; нерастворим в воде, трудно растворим в эфире, несколько лучше — в метиловом спирте. Т. пл. 108—110°, легко летуч. Гидразон промывали и высушенного над серной кислотой, 108—110°. Из 10 г пропилкамфоры было получено 10 г гидразона.

10 г гидразона пропилкамфоры были нагреты в запаянной трубке при 195—205° в присутствии свежеприготовленного алкоголята натрия (0,9 г металлического натрия в 1 см<sup>3</sup> абсолютного спирта). Нагревание велось в три приема, пока не прекратилось образование газа (азот); трубки вскрывались через каждые 3 часа для выпуска газа. Образовавшийся углеводород был затем дважды перегнан с водяным паром. Из 10 г гидразона пропилкамфоры было получено чистого пропилкамфана 6 г.

Пропилкамфан представляет собою твердое кристаллическое вещество со слабым запахом камфоры. При перегонке с водяным паром пропилкамфан застывает в холодильнике в бесцветную кристаллическую массу неясной кристаллической формы. Пропилкамфан легко растворим в эфире, бензоле, труднее в спирту; нерастворим в воде; кристаллов с ясной кристаллической формой из указанных растворов не дает. Т. пл. 32—32,5°. Т. кип. 223—223,5° (в капилляре) при 742 мм рт. ст.

Анализ:

0,1017 г вещ.; 0,3221 г CO<sub>2</sub>; 0,1243 г H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>. Вычислено %: C 86,57; H 13,43.  
 Найдено %: C 86,38; H 13,68.

В отличие от камфоры и камфана, пропилкамфора и пропилкамфан не обладают оптическими свойствами. Несмотря на значительно более низкие (т. пл. пропил-

камфоры 62°; т. пл. пропилкамфана 32—32°,5), они образуют очень твердые кристаллы и не размягчаются под шпателем, а, наоборот, хрустят при их растирании.

### Пропилкамфорная кислота (1, 2, 2, 3, 1, 3-триметилпропилциклопентандикарбоновая кислота, II)

Пропилкамфорная кислота была получена окислением пропилкамфоры крепким щелочным раствором перманганата при нагревании на кипящей водяной бане в присутствии нескольких капель бензола, при энергичном перемешивании мешалкой. В этих условиях раскисление хамелеона, взятого с избытком на 10% против теории, происходит за 2,5—3 часа. Значительное количество пропилкамфоры не участвует в реакции и отгоняется обратно с водяным паром. Так, например, в одном из наших опытов из 12 г пропилкамфоры обратно было получено 6,2 г кетона и 2,7 г кислоты. После отгонки с водяным паром невошедшей в реакцию пропилкамфоры, от раствора отфильтровывается перекись марганца, фильтрат снова упаривается на водяной бане и пропилкамфорная кислота выделяется из щелочного раствора подкислением соляной кислотой.

Пропилкамфорная кислота представляет собой мелкокристаллический порошок, очень трудно растворима в холодной воде; в кипящей воде растворяется несколько лучше, но при охлаждении кипящего раствора кислота тотчас же выпадает в виде тончайших длинных иголок, собирающихся в бесцветные хлопья.

Растворимость пропилкамфорной кислоты при 15° равна 0,0192 г в 100 г воды. Т. пл. кислоты, перекристаллизованной из горячей воды, 189,5—190° (реакция с выделением воды и образованием ангидрида).<sup>1</sup>

#### Анализ:

	0,1053 г вещ.	0,2489 г CO <sub>2</sub>	0,0877 г H <sub>2</sub> O
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Вычислено %:	C 64,42; H 9,16.	
	Найдено %:	C 64,47; H 9,32.	

#### Титрование кислоты:

0,0358 г вещ.;	0,02449 н. NaOH.
Вычислено:	12,05 см <sup>3</sup> NaOH.
Найдено:	12,12 см <sup>3</sup> NaOH.

Пропилкамфорная кислота оказалась оптически недеятельной.

Для качественной характеристики солей пропилкамфорной кислоты было сделано несколько реакций с 1% и 5% растворами ее натриевой соли. Были получены следующие результаты:

Щелочные и частично щелочноземельные соли пропилкамфорной кислоты трудно растворимы в воде: лишь с хлористым барием получается трудно растворимая водно-аморфная муть бариевой соли.

Соль окиси железа — трудно растворимый в воде желтый осадок.

Цинковая соль — бесцветный аморфный осадок, трудно растворимый в горячей воде; в холодной растворяется несколько лучше.

Соль закиси марганца легко растворима в холодной воде; при нагревании такого раствора выделяется обильный аморфный осадок, снова легко переходящий в раствор при его охлаждении.

Соль окиси ртути легко растворима в воде.

Свинцовая соль пропилкамфорной кислоты — бесцветный аморфный осадок, довольно хорошо растворимый в горячей воде; при охлаждении такого раствора соль кристаллизуется в бесцветных удлиненных призмах и друзах.

Серебряная соль — бесцветный аморфный осадок, трудно растворимый в холодной и горячей воде.

<sup>1</sup> В нашей предыдущей статье ошибочно приводится т. пл. кислоты 177—178°. В явившемся одновременно описании этой кислоты в нашей работе, напечатанной в В. 511 (1933), т. пл. кислоты приводится правильно.



## Ангидрид пропилкамфорной кислоты

Ангидрид пропилкамфорной кислоты получен без водоотнимающих реагентов тем нагреванием в трубке, в токе сухого воздуха. Температура поддерживалась выше температуры плавления кислоты, т. е. около  $190^{\circ}$ . Ангидрид возгоняется в виде тонких длинных бесцветных игл с т. пл.  $95-96^{\circ}$ . Выделение воды при этом идет количественно, как показывает следующий опыт.

0,5198 г кислоты нагревались в вышеописанных условиях, при чем для поглощения воды на пути был поставлен змеевик с серной кислотой. Результаты та следующие:

	0,5198 г вещ.:	0,0371 г $H_2O$
$C_{13}H_{22}O_4$	Вычислено %:	$H_2O$ 7,44
	Найдено %:	$H_2O$ 7,14

При перекристаллизации из теплой смеси петролейного эфира с бензолом, ангидрид выпадает в виде мелких иголочек; при медленном испарении растворителя остаются бесцветные ромбические призмы.

	0,1214 г вещ.:	0,3085 г $CO_2$ ;	0,0993 г $H_2O$
$C_{13}H_{20}O_4$	Вычислено %:	C 69,59; H 8,99	
	Найдено %:	C 69,31; H 9,15	

Интересно, что т. пл. ангидрида пропилкамфорной кислоты значительно ниже т. самой кислоты, тогда как для камфорной и метилкамфорной кислот наблюдается обратное явление: ангидриды указанных кислот плавятся выше этих кислот.

## Опыт бромирования пропилкамфорной кислоты

1 г пропилкамфорной кислоты (т. пл.  $189,5-190^{\circ}$ ), полученной окислением пропилкамфоры хамелеоном, был подвергнут действию избытка брома в присутствии красного фосфора. После прибавления всего брома, смесь была нагрета на водяной бане до прекращения выделения бромистого водорода, примерно 8—9 часов. После прекращения реакции затем был экстрагирован частью петролейным эфиром, частично диэтиловым эфиром. После отгонки растворителя и перекристаллизации полученного продукта из кипящей смеси петролейного эфира с несколькими каплями бензола, остались мелкие бесцветные иголочки с т. пл.  $95-96^{\circ}$ . При медленном испарении растворителя вещество выделяется в виде ромбических призмочек. Смесь этого вещества с чистым ангидридом пропилкамфорной кислоты плавилась также при  $95-96^{\circ}$  без всякой депрессии. Качественная реакция на галоид дала с полученным продуктом отрицательный результат. Свойства эти (кристаллическая форма, т. пл.) с несомненностью указывают, что единственным продуктом указанной реакции является ангидрид пропилкамфорной кислоты; бромзамещенных продуктов не получено. То же самое подтверждает и анализ:

	0,0942 г: вещ.:	0,2404 г $CO_2$ ;	0,0785 г $H_2O$
$C_{13}H_{20}O_3$	Вычислено %:	C 69,59; H 8,99	
	Найдено %:	C 69,60; H 9,33	

Итак, пропилкамфорная кислота не способна бромироваться в присутствии красного фосфора. Это свойство ее показывает с полной очевидностью, что в  $\alpha$ -положении по отношению к карбоксилу она действительно не содержит ни одного атома водорода. В виду важности этого заключения для строения всего изучаемого ряда пропилкамфоры, бромирование пропилкамфорной кислоты было проделано еще раз, при чем оба раза были получены вполне совпадающие результаты.

 $\beta$ -Пропилкамфен (XIX)

Углеводород был получен нагреванием пропилизоборнеола с тройным количеством по весу бисульфата натрия в течение двух часов при  $190-200^{\circ}$ . По окон-



чании реакции и охлаждении смеси была прибавлена вода для растворения минеральной соли, углеводород же извлечен эфиром и, после отгонки растворителя, перегнан в вакууме. Выход углеводорода достигает 92% от теории. Углеводород представляет собою бесцветную маслянистую жидкость приятного запаха.

Т. кип. 92—93° при 16 мм;  $d_4^{20} = 0,87188$ ;  $n_D^{20} = 1,4770$   
Молекулярное лучепреломление:

$C_{13}H_{22}$  Вычислено:  $MR = 57,37$  (одна дв. связь)  
Найдено  $MR = 57,74$

Анализ: 0,1164 г вещ.: 0,3746 г  $CO_2$ ; 0,1308 г  $H_2O$

$C_{13}H_{22}$  Вычислено %: C 87,55; H 12,45  
Найдено %: C 87,77; H 12,57

5 г углеводорода были подвергнуты переработке на уксусный эфир по Боттраму-Вальбауму. После омыления образовавшегося эфира водно-спиртовым раствором щелочи, было получено вещество с т. пл. 57—58°, по своим свойствам не отличающееся от исходного 4-пропилизоборнеола. Смесь этих двух веществ плавалась без всякой депрессии. Таким образом, можно считать установленным, что гидратации β-пропилкамфена получается обратно 4-пропилизоборнеол.

Физические свойства β-пропилкамфена почти не отличаются от физических свойств описанного выше углеводорода, получаемого отщеплением воды от третичного пропилборнилового спирта. Несмотря на это, химические свойства этих углеводородов оказались глубоко различными.

Прежде всего отметим, что β-пропилкамфен, в отличие от углеводорода из третичного пропилборнилового спирта, не поддается гидрированию в спиртовой среде в присутствии платиновой черни (по Фокин у). Опыт гидрирования в уксусном растворе также не дал положительных результатов: водород не поглощался, свойства же углеводорода оставались без изменения.

Столь же безрезультатны оказались опыты окисления углеводорода хамелеоном в щелочной среде, как при нагревании на водяной бане, так и на холоду. Хотя и наблюдалось довольно энергичное раскисление хамелеона, однако, выделить характерных продуктов окисления углеводорода в данном случае не удалось, так как при окислении в тех же условиях углеводорода из третичного пропилборнилового спирта была получена камфорная кислота.

### Нитрозирование углеводорода из 4-пропилизоборнеола Кетон $C_{12}H_{20}O$ — β-пропилкамфенилон (XX)

Нитрозирование этого углеводорода производилось в тех же условиях, что и изомерного ему углеводорода из третичного пропилборнилового спирта. Продукты реакции после обработки щелочью и здесь оказался кетон состава  $C_{12}H_{20}O$ , свойства которого, однако, оказались существенно иными, чем свойства описанного выше кетона из α-пропилкамфена, а именно:

Т. кип. 124—125° при 22 мм;  $d_4^{20} = 0,95528$ ;  $n_D^{20} = 1,4777$   
Молекулярное лучепреломление:

$C_{12}H_{20}O$  Вычислено:  $MR = 53,23$   
Найдено:  $MR = 53,35$

Анализ: 0,1163 г вещ.: 0,3411 г  $CO_2$ ; 0,1171 г  $H_2O$

$C_{12}H_{20}O$  Вычислено %: C 79,93; H 11,19  
Найдено %: C 79,99; H 11,27

Кетон после перегонки в вакууме представляет собою почти бесцветную густую жидкость с приятным, несколько напоминающим пропилкамфору запахом. Легко летуч с водяным паром.

Семикарбазон кетона получается легко и быстро. Трудно растворим даже в метиловом спирте. Из большого избытка горячего растворителя, при охлаждении выделяется в виде бесцветных прямоугольных призм с т. пл. 224—225°.

#### Действие на кетон $C_{12}H_{20}O$ натрийамида

1,5 г  $\beta$ -пропилкамфенилона в растворе 6 г сухого бензола были нагреты в водяной бане в течение трех часов с 0,75 г натрийамида. По разложении ледяной водой, продукт реакции был получен сначала в виде густого масла, которое было растворено в петролейном эфире, промыто водой и, по удалении растворителя, выделено в вакуум-эксикаторе. Через несколько дней продукт закристаллизовался. Он был отжат на пористой тарелке и перекристаллизован из водного спирта. Полученный при быстром охлаждении бесцветные мельчайшие удлиненные призмы, быстро агрегирующие в агрегаты с т. пл. 79—81°.

Отношение кетона  $C_{12}H_{20}O$  к натрийамиду полностью соответствует его структуре, как гомолога камфенилона.

Поступило в Редакцию  
11 мая 1934 г.

---

## ДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ОЛЕФИНЫ

А. П. Бархаш

Химическая лаборатория I Моск. Мед. Ин-та

Целью настоящего исследования было изучение продуктов реакции, образующихся при действии перекиси водорода на этилен и продажный амилен.

В просмотренной литературе я нашел только одно указание, касающееся данного вопроса. Именно, Carius<sup>1</sup> показал, что этилен при действии перекиси водорода в присутствии значительного количества HCl образует в небольшом количестве соответствующий гликоль.

Мною было исследовано действие пергидроля на этилен, для чего последний, полученный по способу Ипатьева, пропускался при обыкновенной температуре через несколько соединенных кали-аппаратов, наполненных 30% (по весу) перекисью водорода. Видимой реакции не наступало; исследование реакционной смеси показало также, что при этих условиях реакция не идет.

С целью изучения действия перекиси на амилен (продажный) было поставлено несколько опытов, в результате которых удалось выяснить, что амилен и пергидроль при обыкновенной температуре и в отсутствии катализаторов не действуют друг на друга. Прибавление небольшого количества солей железа вызывает окисление амилена.

Из рассмотрения формул 4-х изомеров, находящихся в продажном амилене (изопропилэтилен, несимм. метил-этил-этилен, триметилэтилен и симм. метил-этил-этилен), видно, что в случае разрыва по месту двойной связи возможными продуктами окислительного распада могут быть: муравьиный, уксусный, пропионовый, изомасляный альдегиды, соответствующие кислоты, ацетон и метил-этил-кетон.

Опыты ставились таким образом, что амилен и пергидроль с небольшой примесью солей железа взбалтывались в течение 24 час. в колбе, соединенной с хлоридником и далее со склянками Тищенко, содержащими баритовую воду. Исследование реакционной смеси, а также содержимого промывных склянок показало, что продуктами реакции при данных условиях являются: ацетон, угольная, муравьиная и уксусная кислоты. Удалось также установить отсутствие гомологов ацетона, альдегидов и пропионовой кислоты и соответствующих гликолей.

Опыт I. Около 22 л этилена, полученного по способу Ипатьева, было пропущено через 4 кали-аппарата, содержащие 50,0 см<sup>3</sup> 30% (по весу) пергидроля Мерск'а.

Было выделено очень небольшое количество вещества, исследовать которое ближе не удалось.

Опыт II. К 50 см<sup>3</sup> продажного амилена (Kahlbaum) было прибавлено 70 см<sup>3</sup> 30% перекиси водорода, после чего смесь взбалтывалась на машине 4 часа. Видимой реакции не наступало. После прибавления катализатора (несколько капель FeCl<sub>3</sub>) началось выделение пузырьков газа, появилось буровато-красное окрашивание реакционной смеси. Взбалтывание продолжалось еще 16 часов.

<sup>1</sup> Ann. d. Chemie, 126, 210.

Ж. Р. Х. О. 34, 315, 840; 35, 577.



В продуктах реакции найдена уксусная кислота, выделенная в виде баритовых и обнаруженная качественными пробами: положительная реакция на какодил; в действии  $\text{FeCl}_3$  появлялось интенсивно красное окрашивание. Соль, высушенная на фильтре, была подвергнута анализу:

0,0744 г вещ. : 0,0684 г  $\text{BaSO}_4$   
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba}$ . Вычислено %: Ba 53,8  
 Найдено %: „ 54,1

Опыт III. К 30 см<sup>3</sup> амилена было прибавлено 70 см<sup>3</sup> пергидроля. Для поглощения летучих продуктов реакции (летучих кислот) колба, в которой происходила реакция, снабженная холодильником, соединялась со склянками Тищенко, наполненными  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Взбалтывание реакционной смеси производилось 20 часов. В процессе реакции при действии выделяющихся газообразных продуктов содержимое колонок Тищенко помутнело и, в заключение, выделился довольно объемистый осадок. Осадок был отфильтрован и на основании обычных качественных реакций идентифицирован с  $\text{BaCO}_3$ . Смесь продуктов реакции была подвергнута перегонке с водяным паром. Приемник находился в охлаждающей смеси. Дистиллят имел кислую реакцию на лакмус. С целью испытания на присутствие ацетона с ним были проделаны следующие реакции: 1) Lieben'a и Guping'a на получение иодоформа, реакция с нитропруссидом натрия; обе дали положительный результат. Реакция Перова<sup>1</sup> со спиртовым раствором ванилина показала наличие ацетона при действии других кетонов. Для доказательства присутствия муравьиной кислоты проделаны пробы на восстановление азотнокислого серебра и хлорной ртути, не дали положительный результат. Отрицательная реакция со щелочным раствором показала отсутствие альдегидов. Эти же реакции, проделанные с содержимым склянок, дали аналогичные результаты.

Опыт IV. Настоящий опыт был поставлен в тех же условиях, что и опыт III. Дистиллят при отгонке с водяным паром дестиллят был исследован на присутствие муравьиной кислоты по методике Haberland'a<sup>2</sup>.

Было доказано отсутствие пропионовой кислоты среди продуктов реакции.

### Выводы

1. При обыкновенной температуре и в отсутствии катализатора пергидроль не действует на этилен и амилен.
  2. В присутствии катализатора ( $\text{FeSO}_4$ ) в качестве продуктов реакции между амиленом и пергидролем были обнаружены: ацетон, угольная, муравьиная и уксусная кислоты; установлено также отсутствие среди продуктов реакции гомологов ацетона, альдегидов, пропионовой кислоты и соответствующих гликолей.
- Эта работа была выполнена под руководством покойного академика В. С. Шенника.

Поступило в Редакцию  
 11 мая 1934 г.

<sup>1</sup> Zts. analyt. Chemie, 44, 623.  
<sup>2</sup> Zts. analyt. Chemie, 217 (1899).

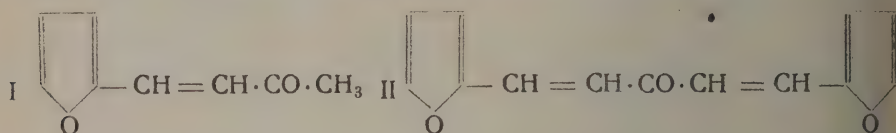
# КОНДЕНСАЦИИ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## IV. ПРИРОДА ОКРАШЕННЫХ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ФУРФУРОЛА С АЦЕТОНОМ В СЕРНОКИСЛОЙ И СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ И ТЕОРИЯ РЕАКЦИИ СПИРТОВ И ЭФИРОВ С ФУРФУРОЛОМ

В. В. Челинцев и Е. К. Никитин

Лаб-рия органич. химии Саргосуниверситета

При конденсации фурфурола с ацетоном, как в кислой среде, так и в щелочной среде, в зависимости от отношений между компонентами, образуются разные лиденовых продукта — фурфурилиденацетон и дифурфурилиденацетон:



Оба эти продукта могут существовать в цис- и транс-формах, причем во втором случае возможны даже более усложненные стереоизомеры — цис-цис, цис-транс и транс-транс. Вероятно вначале при конденсациях эти продукты получаются в смесях, ибо представляют собой густые масла желтого цвета, которые тем не менее, при долгом стоянии или лучше при отгонке в вакууме, дают определенные формы, превращающиеся в кристаллы, тогда как остающаяся часть попрежнему сохраняет вид густой маслянистой жидкости.

Выделяющиеся в кристаллах формы I — фурфурилиденацетона и II — дифурфурилиденацетона отвечают следующим константам:

I	II
Фурфурилиденацетон	Дифурфурилиденацетон
Т. кип. . . . . 34 — 35 мм — 136°	Т. кип. . . . . 45 — 47 мм — 260°
Т. пл. . . . . 39 — 40°	Т. пл. . . . . 60.5 — 61°

Наиболее быстро эти продукты конденсации получают в щелочной среде при применении для уплотнения 5%-го NaOH, причем первый получается при избытке ацетона от 2 до 60 молекул последнего на каждую 1 мол. фурфурола, но лучше при избытке от 2 до 8 мол., второй — при избытке фурфурола от 2 до 2,5 г-мол. на каждую 1 г-мол. ацетона.

Впервые эти продукты были получены J. Schmidt'ом в 1881 г.<sup>1</sup> а затем выделены в индивидуальном состоянии L. Claisen'ом и A. Pauder'ом<sup>2</sup> в 1884 г.

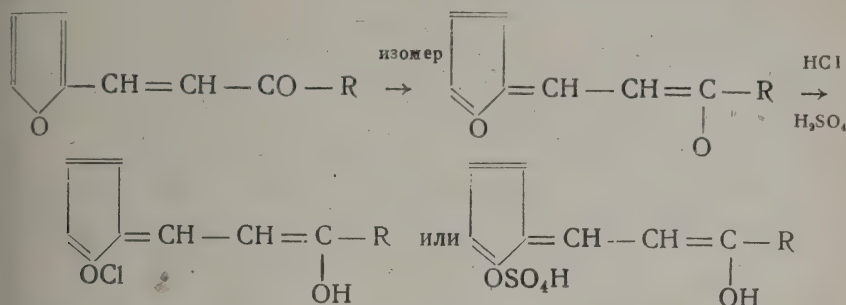
При обработке обоих этих веществ крепкой 30—34% HCl и 40—60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, как мы нашли, образуются два разных окрашенных продукта, которые по своим свойствам можно характеризовать следующим образом:

I	II
Продукт конденсации из фурфурилиденацетона	Продукт конденсации из дифурфурилиденацетона
Оранжево-красный.	Красно-фиолетовый

<sup>1</sup> J. Schmidt, Ber. 14, 1459 (1881).

<sup>2</sup> L. Claisen u. A. Pauder, Ber. 17, 286 (1884).

Эти высшие продукты конденсации, окрашенные в яркие цвета, однако, очень стойчивы: при увеличении концентрации серной кислоты выше 60%, именно — до 60%, они разрушаются; при разбавлении как сернокислых, так и солянокислых растворов водой, они распадаются вновь в первоначальные „лиденовые соединения“. Исходя из того, что молекулы лиденовых соединений представляют собой сопряженные системы, могущие при процессах присоединения менять положения двойных связей, а также — принимая во внимание, что окраска аналогичных как пиронных, так и пиронных колец наступает при изомеризации их в изо-формы, полагаем, что эти нестойкие окрашенные вещества образуются следующим образом:



На корреспондирующее взаимное влияние в лиденовых соединениях мест 1 и 4 оказывают и реакции действия на эти соединения Mg-органических веществ,<sup>1</sup> вследствие чего может произойти и последующее превращение в кольцо с образованием в присутствии крепких кислот оксониевых соединений.

Подобные приведенным, оксониевые соединения исследовались за последнее время на примере пиронных соединений F. M. Hamer'ом, J. M. Heilbron'ом, R. Reade и H. N. Walls'ом,<sup>2</sup> затем — R. Robinson'ом и A. Leon'ом,<sup>3</sup> также G. Ch. Chaksavarti и др.<sup>4</sup> Среди полученных веществ были отмечены и красные окраски.

При действии избытка воды эти вещества подвергаются гидролизу, с обратным действием кислот и превращением указанных продуктов в первоначальные лиденовые соединения. Эти последние превращения до известной степени аналогичны известным же превращениям производных дибензилиденацетона, исследованным за последнее время K. V. Auwers'ом и H. Brink'ом<sup>5</sup>.

В наших предыдущих работах мы указывали, что при помощи указанных окрашенных веществ можно количественно определять в разных смесях содержание ацетона, действуя в качестве реагента фурфуролом и наоборот — содержание фурфуrolа в растворах, действуя ацетоном.

При приложении этой реакции к сивушному маслу нам стало ясно, что прежние опыты действия на этот продукт, а также на изоамиловый и изобутиловый спирты с получением оранжево-красной и красно-фиолетовой окраски основываются именно на образовании в этих последних легко поглощаемых ими небольших количеств лиденового соединения.

Первый, кто применил реакцию действия фурфуrolа на сивушное масло, был J. J. Jorissen; он получил при этом, еще в 1880 г.<sup>6</sup> красное окрашивание, но ближе к настоящим условиям применения этой реакции лишь Forster<sup>7</sup> в 1882 г. Затем, раз-

<sup>1</sup> N. Maxim, Bul Soc. Ch. Romania 12, 24 (1930); E. Boedker, J. Pharm. Ch. (8), 6, 250.

<sup>2</sup> F. M. Hamer, I. M. Heilbron и др., J. Chem. Soc. London 251 (1932).

<sup>3</sup> R. Robinson и A. Leon, Annales Soc. Espanola Fis. Quim 30, 31 (1932).

<sup>4</sup> G. Ch. Chaksavarti, J. Indian. Med. Science, A, 14, 141 (1931), Calcutta.

<sup>5</sup> K. v. Auwers и H. Brink, J. pr. Chem. (2), 133, 154 (1932).

<sup>6</sup> Jorissen, Ber. 13 2439 (1880).

<sup>7</sup> Forster, Ber. 15, 230 (1882).



личные, довольно обстоятельные испытания в этой области сделал L. Udransk в 1882 г., который уже окончательно и предложил эту реакцию для открытия сивушного масла в спирте. Исходя из того положения, что эта реакция идет с сивушным маслом и кр.  $H_2SO_4$  и без прибавления фурфурола, L. Udransky впервые решил, что в обыкновенном сивушном масле, равно, как в изобутиловом и изоамиловом алкоголях, есть свой фурфурол. И, задавшись затем целью получить амиловый спирт совершенно без фурфурола, он обрабатывал сивушное масло 4—5 раз крепкой  $H_2SO_4$  и наконец переводил изоамиловый спирт даже через амилсернокалийную соль, которую несколько раз перекристаллизовывал. Далее, для получения более яркой окраски с сивушным маслом Saglier<sup>2</sup> и Комаровский<sup>3</sup> опять стали применять 0,1% раствор фурфурола, причем ими было указано, что при содержании 0,001—0,003% изоамилового алкоголя в спирте его прямо действием кр.  $H_2SO_4$  открыть нельзя, но при прибавлении нескольких капель фурфурола получается хорошее окрашивание; параллельно фурфуролу были исследованы и другие, также и разные ароматические альдегиды; также ими было указано, что присутствие в спирте уксусного альдегида даже в количестве 0,001% мешает цветной реакции с фурфуролом. Наконец, в последние годы — 1931—32 — эту реакцию применили с целью открытия паров сивушного масла в воздухе спиртоперегонных заводов и И. М. Коренман,<sup>4</sup> при чем он особенное внимание обратил на то обстоятельство, что интенсивность этой реакции зависит от температуры и времени нагревания и отсюда перешел к теоретическому обоснованию этой реакции, как реакции, происходящей, по его мнению, от взаимодействия фурфурола с олефинами, получающимися при нагревании сивушного масла с крепкой серной кислотой.

Что касается специфичности этой реакции, то надо заметить, что еще в 1887 г. ее разбирал также F. Mylius в приложении к хлестовой кислоте, что впервые было констатировано Pettenkoffer'ом при применении для открытия желчных кислот сахара в смеси с  $H_2SO_4$ . F. Mylius заметил к этой реакции, что при действии серной кислоты на сахар образуется фурфурол, с которым дают указанную реакцию, кроме хлестовой кислоты, также хлестовая и парные желчные кислоты и наконец даже продукты перегонки этих кислот. Чтобы разобраться в этом вопросе, F. Mylius перепробовал целый ряд различных веществ в отношении к фурфуролу в присутствии кр.  $H_2SO_4$  и нашел, что указанную красную окраску дают с фурфуролом также изопропиловый спирт, аллиловый спирт, амиленин, рат, олеиновая кислота и даже отчасти поганы нефти; наоборот, очищенный винный спирт, каприловый спирт, замороженная уксусная кислота, изомасляная кислота, акролеин этой реакции не дали. Из всех этих данных F. Mylius заключил, что реакцию с фурфуролом дают не спирты, но что именно — не мог разобрать; причина реакции так и осталась невыясненной.

Теперь, переходя к теории указанной реакции, мы должны начать это для с разбора гипотезы И. М. Коренмана.<sup>5</sup> Предложив реакцию с фурфуролом в 1931 г. для открытия паров амилового спирта в воздухе спиртовых заводов, автор в 1932 г. уже высказывается, что эта реакция открывает в сущности олеиновые соединения и выходит и с амиленом и с бутиленом и с ментеном и с пиненом. Следовательно, это — реакция не на амиловый спирт, а на все олеиновые соединения. Это было бы конечно, не менее ценно, если бы это было правилом, ибо олефины тоже весьма нуждаются в хороших реакциях для их учета. Но жаль, что F. Mylius указал, что непредельный продукт — акролеин не дает этой реакции, да и с ментеном она выходит очень слабо, так же, как и с пиненом — гораздо слабее, чем с сивушным маслом; с другими же непредельными соединениями, а

<sup>1</sup> L. Udransky, Zts. physiol. Ch. 12, 355 (1888); 13, 248 (1889).

<sup>2</sup> Saglier, Chem. Zeit. II, 285 (1903).

<sup>3</sup> Комаровский, Chem. Zeit. 27, 807, 1086 (1903).

<sup>4</sup> И. М. Коренман, Ж. П. Х. 940, (1931); Zts. anal. Ch. 88, 249 (1932); Arch. Yb. Bacter. 109, 108 (1932).

<sup>5</sup> И. М. Коренман, Zts. anal. Ch. 83 249 (1932).

ролеином, по данным F. Mylius'a и др. совсем не выходит. Таким образом, если реакция может ввести в заблуждение при испытании воздуха заводов в смысле сгорания в нем паров сивушного масла, то она также не годится и для открытия реальных веществ.

Получив при нагревании с фурфуролом и кр.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $60^\circ$  усиление аски в случае готового амилена на  $56,20\%$ , в случае амилового алкоголя — на  $10\%$ , в случае амилацетата на  $7,20\%$ , И. М. Коренман решил, что это как раз отвечает его гипотезе, ибо в 1-м случае реакция могла идти сразу, во 2-м — после распада алкоголя, в 3-м — после гидролиза эфира и дегидратирования амилового алкоголя. Но, ведь реакция сама с сырым сивушным маслом выходит сильнее, чем с очищенным амиленом, а во вторых — если бы действительно реагировал с фурфуролом амилен, то при одной капле последнего, не говоря уже об  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сразу получилось бы кроваво-красное окрашивание, чего на самом деле совершенно не наблюдается. Да и вообще трудно представить, какая может быть реакция между фурфуролом и олефинами; по крайней мере такой реакции в литературе пока не имеется.

Чтобы осветить реакцию фурфуrolа с сивушным маслом экспериментально, чтобы дать ей правильную теорию, мы поставили следующие опыты: 1) пробовали прибавлять к сивушному маслу ацетон, 2) приготовили сивушное масло совсем без ацетона, 3) заменили в реакции серную кислоту соляной, чтобы не было подозрения в смысле дегидратирующего действия кислоты, 4) сравнили действие на увеличение интенсивности окраски прибавления равновеликих количеств ацетона и олефинов из крекинг-нефтей.

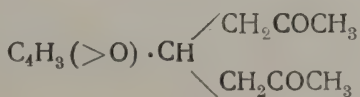
Опыты с полной очевидностью показали, что дело при этой реакции совсем не в олефинах, а в присутствии в сивушном масле, равно как и в ряде других случаев, небольших количеств ацетона.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

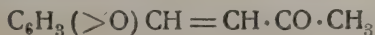
Прежде всего, самую реакцию мы предлагаем проводить вначале со щелочью, хотя в смысле конденсации действует гораздо сильнее, чем кислота. При небольших количествах ацетона и фурфуrolа полезно брать щелочь в виде  $10\%$  раствора едкого натра. В смысле соотношения количеств — лучше всего на  $1 \text{ см}^3$  сивушного масла и  $1 \text{ см}^3$  едкой щелочи брать  $1 \text{ см}^3$   $0,50\%$  раствора фурфуrolа. Реакцию в первой фазе конденсации — до образования лиденного соединения — следует проводить на бане, нагретой до  $50^\circ$ , при взбалтывании до момента получения зеленовато-желтой или фисташковой окраски сивушного масла. После этого к сивушному маслу со слоем водного раствора под ним приливается крепкая соляная кислота до растворения масла, т. е. до получения однородной жидкости; при этом и появляется окрашивание.

В смысле тона окраски при реакции образования высшего продукта конденсации, т. е. оксониевого соединения, могут быть вообще 4 случая:

1) При громадном избытке ацетона — выше 100 мол. на 1 мол. фурфуrolа не получается никакого окрашивания, что может быть зависит от образования продукта, совсем не дающего с кислотами окрашенного вещества,



2) При избытке ацетона в количестве 8—60 г-мол. на каждую 1 г-мол. фурфуrolа получается оранжево-красное окрашивание, зависящее от образования монофурфуриленацетона:

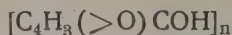




3) При избытке фурфурола до 2,5 г-мол. на каждую 1 г-мол. ацетона получается яркое красно-фиолетовое окрашивание, зависящее от образования дифурфурилиденацетона:



4) При большом избытке фурфурола, в 10—20 мол. на 1 мол. ацетона, вначале получается фиолетовое окрашивание, переходящее затем в сине-фиолетовое, что зависит от постепенного осмоления самого фурфурола до образования синеватых темных продуктов уплотнения:



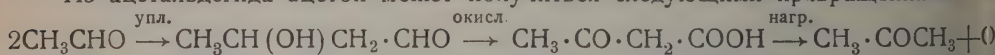
Соляная кислота при получении продуктов конденсации высшего порядка имеет перед серной кислотой то преимущество, что совершенно не осмоляет продукты, вследствие чего окраски получаются всегда более яркими, а кроме того вся смесь превращается в гомогенный раствор, что представляет большие удобства при колориметрировании.

# 1. Опыты с сивушным маслом до и после прибавления ацетона

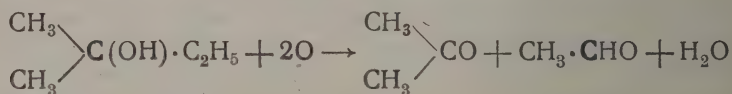
Испытывая обыкновенное перегнанное сивушное масло, а также в отдельности изоамиловый и изобутиловый спирты из этого масла на реакцию с фурфуролом при уплотнении со щелочью всегда получаем фиолетовое окрашивание, после чего при прибавлении крепкой 33% соляной кислоты в избытке до получения гомогенного раствора возникает обыкновенно красно-фиолетовое окрашивание, которому в колориметре можно судить о количестве ацетона, поглощаемого сивушным маслом в периоде его образования.

Что касается причины возникновения ацетона в сивушном масле, то можно думать, что он получается здесь двумя путями—или из ацетальдегида, который образуется в бражке при спиртовом производстве, или из амиленгидрата.

Из ацетальдегида ацетон может получиться следующими превращениями:



Из амиленгидрата сивушного масла ацетон может образоваться при окислении:



Искусственное введение в сивушное масло ацетона сразу же усиливает интенсивность окрашивания продукта конденсации с щелочью в зеленовато-желтый цвет, а также последующее окрашивание в красный цвет при прибавлении крепкой соляной кислоты или крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Но это усиление идет лишь до известного предела—именно до соотношения на 1 мол. фурфурола не более 60 мол. ацетона, после чего окраска слабеет и наконец даже совсем исчезает—видимо вследствие образования указанного выше бесцветного диацетонилфурфурола.

Впрочем, усиление концентрации щелочи с 1 н. раств. до 4 н. раствора, с 5% до 20%—поддерживает еще некоторое время образование окраски и в концентрации 60 мол. ацетона на 1 мол. фурфурола, но лишь до некоторого предела.

Пока взятый для реакции фурфурол находится в небольшом избытке, красно-фиолетовое окрашивание, получаемое при реакции, постепенно возрастает, увеличиваясь в интенсивности в 2—4—6 и т. д. раз; когда же ацетон начинает превалировать, окраска из красно-фиолетовой, свойственной дифурфурилиденацетону, переходит в оранжево-красную, свойственную монофурфурилиденацетону.



# Приготовление „безацетонного сивушного масла“ и „безацетонных“ изобутилового и изоамилового алкоholes

Испытание сивушного масла реакцией с фурфуролом с несомненностью доказывает, что оно содержит ацетон, количество которого доходит до 0,005%. Если вливать это содержание ацетона в сивушное масло с содержанием его в 100% ледяной уксусной кислоте, что нами было определено раньше,<sup>1</sup> то оно, зывается, превосходит последнее в 10—12 раз.

Один из указанных выше авторов — именно L. Udransky — пытался в свое время получить безфурфурольное сивушное масло, для чего применил в высшей степени энергичные воздействия, и все-таки, как он сообщает и сам, не достиг желаемых результатов. Заключив на основании всего предыдущего, что реакция, сопровождающаяся появлением красного окрашивания с фурфуролом, зависит от присутствия в сивушном масле ацетона, мы, наоборот, поставили перед собой задачу получения „безацетонного сивушного масла“, что еще никем до сего времени не извещивалось.

Для этой цели мы воспользовались той же самой реакцией конденсации ацетона с фурфуролом, которую описали выше, прибавляя к сивушному маслу избыток фурфула и нагревая смесь с 10%—20% едким натром при 50° в течение 1/2—1 часа.

Опыты были проведены с 100 г перегнанного бесцветного сивушного масла, полученного со спиртового завода.

1 опыт состоял в обработке 100 г бесцветного сивушного масла, дававшего фиолетово-красную окраску с фурфуролом и 40—60% серной кислотой, из избытка фурфула — 2 г. Если считать, что в 100 г сивушного масла было 0,005 г ацетона, это означает, что при соотношении 2 мол. фурфула на 1 мол. ацетона в опыте было взято фурфула приблизительно в 120 раз больше теории. В результате, после 1/2 часа нагревания 10% раствором NaOH, сивушное масло окрасилось в фисташково-желтый цвет, по которому можно было заключить, что процесс конденсации прошел глубоко. При отгонке желтое масло вначале летело вместе с сивушным маслом; эта часть отбрасывалась; затем гналось бесцветное сивушное масло, которое уже и собиралось, как главный продукт после обработки. При реакции с фурфуролом это масло вначале не давало никакой окраски, но через 10 мин. все-таки появлялось, хотя и очень слабое, но явное фиолетово-красное окрашивание, граничащее приблизительно с содержанием 0,0002% ацетона.

2 опыт был поставлен с продуктом от 1-го опыта, причем на 50 г бесцветного обработанного сивушного масла было взято еще раз 1 г фурфула и 1 г была обработана 20% NaOH, подобно предыдущему, при 50°, в течение 1 часа. Прибавку нового количества фурфула мы считали необходимой потому, что при продолжительном нагревании со щелочью, прежний фурфурол, параллельно с конденсацией с ацетоном, мог вступать в реакцию Канниццаро и превращаться в пироксизовую кислоту и фуриловый алкоhole. Продукт, получаемый после второй обработки, перегнанный, с отбросом опять первой части, при новой реакции с фурфуролом и 40—60%-й серной кислотой уже не давал никакого окрашивания.

Таким образом, было осуществлено первый раз в химической практике получение безацетонного сивушного масла. Затем, таким же образом, впервые были получены нами безацетонные изобутиловый и изоамиловый алкоholes. Это было первый раз потому, что раньше не была известна описанная нами чувствительная реакция на ацетон и поэтому о присутствии ацетона в сивушном масле и в полученных из него изобутиловом и изоамиловом алкоholes не имелось никаких предположений. Если бы был прав Коренман с его гипотезой превращения изо-

<sup>1</sup> Ср. В. В. Челинцев и Е. К. Никитин, Ж. О. Х. 3, 319 (1933).

амилового алкоголя в амилен при описываемой реакции, то, конечно, никаких затрунений не было бы к получению красного окрашивания и с очищенным нами сивушным маслом.

Оставшееся в сивушном масле некоторое количество фурфурола тоже, как показал опыт, можно нацело удалить или продолжительным нагреванием (ок. 24 часа) со щелочью или кипячением на водяной бане с кр.  $\text{HCl}$ , причем фурфурол в первом случае распадается согласно реакции Канниццаро, а во втором случае осмоляется вначале в синеватый, а затем в черный продукт, от которого сивушное масло можно отделить перегонкой, после нейтрализации избытка соляной кислоты содой.

### 3. Замена серной кислоты в реакции с фурфуролом на соляную и получение „безацетонного пинена“

Чтобы совсем исключить предположение о превращении алкоголей сивушного масла при реакции с фурфуролом в олефины, мы попытались заменить 40—60% серную кислоту при этой реакции на соляную. Еще раз оговариваемся, что более крепкая серная кислота, напр. в 80% и выше, равно как и серная кислота слабой концентрации в 40% при этой реакции неприменимы, так как очень крепкая серная кислота димо сожигает окрашенный продукт, вероятно окисляя и осмоляя его, а слабая кислота является недостаточной для образования вышеуказанного нестойкого окрашенного продукта окрашивания. Вышеуказанные авторы не останавливались на этих пределах и поэтому часто получали не яркое фиолетово-красное окрашивание, а более темное, иногда даже красно-коричневое, что объясняется примесью продуктов окисления с очень крепкой серной кислотой продуктов осмоления. При рекомендуемых же нами условиях осмоления вообще не наблюдается и поэтому окраска получается весьма яркой; вместе с тем, конечно и дегидратирующее влияние серной кислоты на алкоголи сивушного масла не проявляется. Но, несмотря на это, мы все-таки решили обойтись совсем без серной кислоты, заменив ее при реакции соляной кислотой, и конечно, получили те же самые результаты, что и в вышеописанных опытах с применением серной кислоты.

1 опыт был проведен с неочищенным, хотя и перегнанным сивушным маслом после нагревания его с фурфуролом и 10%  $\text{NaOH}$  при 50° в течение 1/2 часа на водяной бане, он окрасился в фисташково-желтый цвет и при пробе с крепкой соляной кислотой давал яркое фиолетово-красное окрашивание.

2 опыт был проведен с очищенным безацетонным сивушным маслом; при подобном же нагревании с фурфуролом и 10%  $\text{NaOH}$  при 50° в течение 1/2 часа на водяной бане совсем не было получено желтого окрашивания и при пробе с фурфуролом и  $\text{HCl}$  не было получено и фиолетово-красного окрашивания; тогда прибавление 40—60%-ой серной кислоты не дало в этом случае никакого окрашивания.

Таким образом, было установлено, что окрашивание наступает совсем не вследствие дегидратации алкоголей сивушного масла, а от образования особого продукта конденсации еще до действия кислоты в период обработки сивушного масла фурфуролом со щелочью, обладающего в щелочной среде фисташково-желтой окраской и в кислой среде лишь принимающего фиолетово-красное окрашивание. В последнем случае, когда этого желтого щелочного продукта конденсации не образуется, он отделяется от сивушного масла перегонкой последнего, окрашивания ни с серной кислотой, ни с соляной кислотой вообще не наступает.

Наконец, чтобы окончательно выяснить дело с олефинной гипотезой, мы продолжали еще опыты со скипидаром и получаемым из него пиненом. Уже и в предыдущих наших работах мы указывали, что обыкновенный скипидар, судя по колориметрическим определениям реакции с фурфуролом, содержит тоже ацетон; поэтому имело значение получить фурфурольную реакцию с пиненом и Коренман. Последний автор приписывал это за доказательство решающего влияния в реакции с фурфуролом непосредственной олефинной связи; чтобы показать, что это не так, мы, исходя из нашего предположения,



о зависимости этой реакции от присутствия ацетона, решили поставить опыт окраски безацетонного пинена. Обработав пинен из скипидара, согласно предыдущему, мы получили продукт, который больше уже не давал никакого окрашивания фурфуролом; это был пинен со всеми присущими ему свойствами и его непрерывностью, но без примеси ацетона и поэтому — без способности давать реакцию фурфуролом. Ясно из этого, что двойная олефинная связь не играет при указанной реакции окрашивания никакой роли.

### Влияние на интенсивность реакции окрашивания с фурфуролом прибавления олефинов и ацетона

Из всего предыдущего, собственно, уже с полной очевидностью явствует, что реакция окрашивания с фурфуролом и в случае сивушного масла и в случае пинена из скипидара зависит не от образования или готового наличия в этих продуктах свободных олефиновых молекул, а от присутствия в них ацетона. Но, сверх предыдущих, в пользу этого положения можно привести еще один аргумент, который никоим образом не может быть связан с олефиновой гипотезой получения фиолетово-красного окрашивания при реакции с фурфуролом.

Этот последний аргумент базируется на опытах прибавления к двум параллельным пробам с сивушным маслом с одной стороны — очищенного безацетонного пинена, с другой стороны — ацетона. Если бы окраска зависела от олефиновых молекул, конечно с прибавлением пинена она возрастала бы в 2, 3, 4 и т. д. раз в зависимости от количества прибавленного пинена, как это обычно наблюдается в опытах прибавлением ацетона. Опыт показал, что это не так и, следовательно, разрушает предположение олефиновой гипотезы.

Если Коренман и получает при длительном нагревании смесей с фурфуролом в кипящей бане с крепкой серной кислотой усиление интенсивности окраски изометилацетата, изоамилового спирта и амилена на 80% — 60%, то это следует отнести за счет образования красно-коричневых продуктов осмоления, а никак не за счет образования при этом большого количества окрашенных в фиолетово-красный цвет продуктов конденсации.

Нижеприводимые опыты, с параллельным прибавлением в одном случае очищенного пинена, в другом случае — ацетона, с полной очевидностью доказывают это.

#### 1 серия опытов.

К 1 см<sup>3</sup> перегнанного сивушного масла было прибавлено 1 см<sup>3</sup> 0,1% раствора фурфурола и 1 см<sup>3</sup> 10% NaOH; после 1/2-часового нагревания при 50° на водяной бане к пробе была прибавлена 30% HCl до растворения сивушного масла с доведением раствора до определенного объема. При испытании в колориметре было отмечено известное фиолетово-красное окрашивание.

К подобной же пробе был прибавлен 1 см<sup>3</sup> безацетонного пинена и смесь была обработана подобно предыдущему. В колориметре не наблюдалось никакого усиления окраски; интенсивность оставалась прежней.

К пробе в 1 см<sup>3</sup> сивушного масла было прибавлено 2 см<sup>3</sup> безацетонного пинена и смесь была обработана подобно предыдущему. В колориметре, при испытании, не наблюдалось никакого усиления окраски; интенсивность, наоборот, несколько уменьшилась.

#### 2 серия опытов.

1. К 1 см<sup>3</sup> перегнанного сивушного масла было прибавлено 1 см<sup>3</sup> 0,1% раствора фурфурола и 1 см<sup>3</sup> 10% NaOH; после 1/2-часового нагревания при 50° на водяной бане к пробе была прибавлена 30% HCl до растворения сивушного масла и с доведением раствора до определенного объема. При испытании в колориметре было установлено известное фиолетово-красное окрашивание.

2. К подобной же пробе был прибавлен 1 см<sup>3</sup> 0,005% раствора ацетона и смесь была обработана подобно предыдущему. В колориметре было отмечено ясное усиление окраски, интенсивность которой возросла в 2 раза.

3. К пробе в 1 см<sup>3</sup> сивушного масла было прибавлено 2 см<sup>3</sup> 0,005% раствора ацетона и смесь была обработана подобно предыдущему. В колориметре, при испытании, получено новое усиление окраски, интенсивность которой возросла еще больше сравнительно с первоначальной.



4. К пробе в 1 см<sup>3</sup> сивушного масла было прибавлено 3 см<sup>3</sup> безацетонного пинена. После обработки, при испытании в колориметре интенсивность окраски констатирована прежней, т. е. отвечающей по силе предыдущей.

4. К пробе в 1 см<sup>3</sup> сивушного масла было прибавлено 3 см<sup>3</sup> 0,005% раствора ацетона. После обработки, при испытании в колориметре, интенсивность окраски констатирована еще более сильной, даже по сравнению с предыдущей.

Из полученных данных вполне ясно, что непредельные молекулы не увеличивают интенсивность реакции с фурфуролом; наоборот, прибавление ацетона вызывает явное усиление фиолетово-красного окрашивания вплоть до соотношения на 1 мол. ацетона 2 мол. фурфурола, при чем, при константном избытке количества фурфурола, окраска возрастает прямо пропорционально количеству прибавляемого ацетона — на 100%, 200%, 300% и т. д.

Сопоставляя эти опыты со всеми предыдущими, мы приходим к категорическому заключению, что окраска, даваемая сивушным маслом и пиненом при реакции с фурфуролом, зависит не от олефиновых молекул и их двойных связей, а от присутствия в этих продуктах небольшого количества ацетона, который обуславливает получение с фурфуролом лиденовых соединений, дающих с 40 — 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и кр. HCl окрашивание в фиолетово-красный цвет продукты конденсации.

Поступило в Редакцию  
19 мая 1934 г.

# КОНДЕНСАЦИИ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

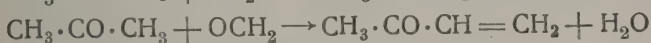
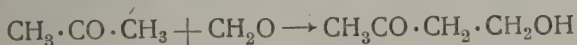
## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУРФУРИЛИДЕНОВОЙ ПРОБЫ К ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

В. В. Челинцев и М. Н. Тиличенко

Лаб-рия органич. химии Саргосуниверситета

В недавно опубликованной работе <sup>1</sup> с Е. К. Никитиным нами был описан новый метод количественного определения ацетона в очень малых дозах путем получения из него окрашенного продукта конденсации с фурфуролом. В настоящее время мы применили этот метод к учету скорости и предела одной из интереснейших реакций конденсации, приобретающей за последнее время и практическое значение, именно — реакции конденсации ацетона с формальдегидом.

Реакция протекает в щелочной среде в первых фазах по уравнениям:



Последний тип реакции хорошо выдержан, как мы показывали в предыдущих наших статьях, <sup>2</sup> на конденсации ацетона с фурфуролом; но при формальдегиде, вследствие вероятно большей склонности получаемого при реакции формалидена ацетона к дальнейшим уплотнениям в щелочной среде, процесс уплотнения продолжается дальше и дает в результате, в зависимости от концентрации щелочи, различные более сложные продукты конденсации, вплоть до образования высокомолекулярных нерастворимых смол.

Этот процесс в последнее время исследовался Н. Horst<sup>3</sup>ом, G. T. Morgan<sup>4</sup>ом и E. L. Holmes<sup>4</sup> и др.

Не исключена возможность, что при действии щелочи частично конденсируются также молекулы ацетона между собой, что впрочем, как мы установили на опытах с П. П. Сурьминым, <sup>5</sup> ограничивается в водных растворах сравнительно невысоким процентом образования диацетоналкоголя и окиси мезитила.

Чтобы следить за ходом реакции конденсации, мы решили воспользоваться разработанной нами методикой определения ацетона.

В качестве конденсирующего агента применялся КОН в растворах разной концентрации, а именно: 1 1/2 н., 1/2 н., 1/3 н., 1/5 н. и 1/6 н. раствора.

По получаемым продуктам видно было, что процесс сильно зависит от концентрации щелочи; при работе с 34,66% CH<sub>2</sub>O, которого для опыта бралось 1 см<sup>3</sup> на 2 см<sup>3</sup> чистого ацетона и 5 см<sup>3</sup> раствора КОН разных концентраций при температуре 20°, были получены последовательно результаты, приведенные в табл. 1.

<sup>1</sup> В. В. Челинцев и Е. К. Никитин, Ж. О. Х. 3, 319 (1933).

<sup>2</sup> В. В. Челинцев и Е. К. Никитин, Ж. О. Х. 2, 224 (1932).

<sup>3</sup> Н. Horst, D. R. P. 544887.

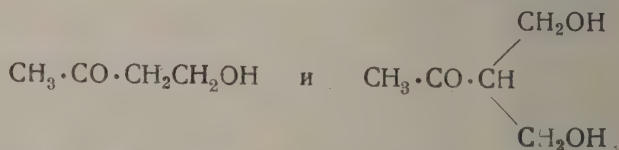
<sup>4</sup> G. Morgan и E. Holmes, J. Ch. Soc. Lond. 2567 (1932).

<sup>5</sup> В. В. Челинцев и П. П. Сурьмин, Учен. зап. Сар. гос. ун. (1933).

ТАБЛИЦА 1

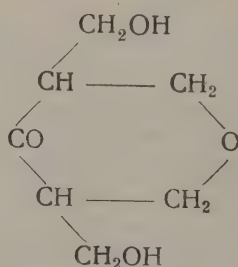
Оп.	Концентр. КОН	Промежуток, через который выпадает осадок	Характер образующихся веществ
1	$1/6$ н.	Не выпадает.	Раствор остается бесцветн.; после выпарив. получ. густой сироп.
2	$1/5$ "	" "	Раствор остается бесцветн.; после выпарив. получ. сироп гуще глицерина.
3	$1/3$ "	" "	Наблюд. постепенн. пожелтение; получается вязкое вещество, дающее при вытягивании нити до $3 1/2$ дцм длиной.
4	$1/2$ "	Осадок через 48 часов	Выпад. студенистое вещество желтоватого цвета.
5	$1 1/2$ "	Осадок через 10 минут	Выпадает аморфный хлопьевидный продукт желтого цвета.

По вышеуказанным работам видно, что из более простых продуктов конденсации здесь образуются монометиленгидратный и диметиленгидратный продукт:



Т. кип. при 11 мм —  $90 - 92^\circ$ . Глицериноподобная жидкость.

Затем к ним примешивается 1,5-ди-(метиленгидрат)-тетрагидропирон, имею формулу:



Наконец, образуются более сложные продукты конденсации.

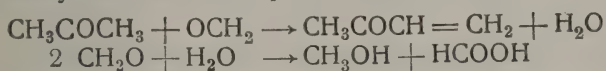
При исследовании степени конденсации при помощи фурфурилиденной пробы на ацетон к концу вторых суток стояния смеси при  $20^\circ$  оказалось, что процесс конденсации, особенно в первых 3 случаях, совершенно останавливался, дальше уже не развивался, несмотря на то, что в реакцию вошло только 0, — 0,8 общего количества ацетона. Это обстоятельство побудило определить щелочность среды и в результате было, констатировано, что в указанных 3 случаях щелочь была нейтрализована. В двух же последних случаях, в которых были применены растворы КОН в  $1/2$  н. и  $1 1/2$  н. крепости, щелочность упала на 20%.



На основании фактов постепенного спадения щелочности пришлось признать, кроме вышеуказанных процессов конденсации параллельно им идет также образование кислоты, которая и нейтрализует щелочь. Такой кислотой должна быть муравьиная, которая в условиях наших опытов могла образоваться из формальдегида в результате реакции Cannizzaro. По оттитровыванию едкой щелочи можно было составить себе представление и о размерах этой последней реакции, а по ней — определить, какое количество формальдегида идет на образование муравьиной кислоты, зная, что из 2 мол.  $\text{CH}_2\text{O}$  образуется 1 мол.  $\text{HCOOH}$ .



Таким образом, применение к указанному случаю фурфурилиденовой пробы привело нас к новой проблеме — проблеме соотношения лиденовой конденсации с реакцией Cannizzaro; и параллельное определение, с одной стороны, уменьшение количества ацетона по мере течения процесса, а с другой стороны — увеличения количества муравьиной кислоты должно было дать материал для заключения о продвижении как первого, так и второго процесса. В результате сопоставления лиденовой конденсации с реакцией Cannizzaro выяснилось, что реакция Cannizzaro протекает значительно медленнее; в присутствии же ацетона она идет гораздо быстрее, т. е. следовательно, ацетон или продукты его конденсации ускоряют реакцию Cannizzaro. Не исключена возможность, что между этими двумя процессами может быть, существует даже сопряженность — ибо при лиденовой конденсации от формальдегида с ацетоном отщепляется вода, а при реакции Cannizzaro к 2-м молекулам альдегида присоединяется вода:



Если в промежуточной стадии есть состояние, при котором Н и ОН, отщепляясь в результате первого процесса, до их соединения непосредственно передаются во второй процесс, то, конечно, это можно расценивать как настоящую сопряженность.

Цифры, характеризующие ускорение реакции Cannizzaro при одновременном протекании лиденовой конденсации, мы приводим в экспериментальной части.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика постановки опытов конденсации ацетона с формальдегидом и способ определения прореагировавшего ацетона

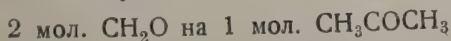
Для опытов брался чистый свежеперегнанный ацетон с т. кип.  $56^\circ$  и свежеприготовленный формалин, получавшийся путем насыщения дистиллированной воды газообразующимся  $\text{CH}_2\text{O}$ . Концентрация формалина устанавливалась путем титрования с гипосульфитом.

Едкая щелочь КОН, служившая в качестве конденсирующего вещества, применялась в растворах разных концентраций; растворы по отношению к нормальному проценту содержания КОН были следующие:

$1\frac{1}{2}$ н.	$1\frac{1}{2}$ н.	$1\frac{1}{3}$ н.	$1\frac{1}{5}$ н.	$1\frac{1}{6}$ н.
8,40%	2,80%	1,87%	1,12%	0,93%

Для каждого опыта бралось 5 см<sup>3</sup> раствора  $\text{CH}_2\text{O} + 2$  см<sup>3</sup> чистого ацетона + 5 см<sup>3</sup> раствора КОН.

Указанные соотношения между ацетоном и формальдегидом соответствовали следующему соотношению молекул:



в предположении получения:



Щелочи при разных концентрациях в 5 см<sup>3</sup> было в самом крепком растворе в 10 раз больше, чем в самом слабом:

$1\frac{1}{2}$ н.	$\frac{1}{2}$ н.	$\frac{1}{3}$ н.	$\frac{1}{5}$ н.	$\frac{1}{6}$ н.
0,42 г	0,14 г	0,093 г	0,056 г	0,046 г

Все эти три компонента в каждом отдельном случае смешивались и отстаивались в покое при 20° на длительное время — до 6 суток.

Растворы с  $\frac{1}{6}$  н. и  $\frac{1}{5}$  н. раствором КОН по внешнему виду не менялись.

Растворы с  $\frac{1}{3}$  н. щелочью постепенно приобретали желтый оттенок и оставались гомогенными.

Растворы с  $\frac{1}{2}$  н. и  $1\frac{1}{2}$  н. щелочью давали осадки, первые через 48 вторые — через 10 мин., при чем у первых процесс совершенно заканчивался через 72 часа, а у вторых — через 40 минут.

Учет относительной быстроты образования продуктов конденсации при растворах разной концентрации щелочи производился по определению количества оставшегося ацетона. Это определение производилось согласно точному описанию метода фурфурилиденовой пробы, для чего во взятой для определения испытуемой жидкости процесс сразу обрывался путем разбавления раствора в 50 раз, а затем вновь полученного раствора — еще в 20 раз, а следовательно в 1000 раз. Остаток формальдегида окислялся 0,2% KMnO<sub>4</sub>, цвет хамелеона раскислялся щавелевой кислотой и дальше ацетон определялся, как описывалось нами раньше.<sup>1</sup>

Стандартные растворы ацетона приготавливались 3-х концентраций:

I — 1 : 25 000 = 0,004% ацетона; II — 1 : 125 000 = 0,0008% ацетона; III — 1 : 500 000 = 0,0002% ацетона.

Раствор фурфурола во всех случаях применялся в 0,1%, при чем он был в опытах в количестве 1 см<sup>3</sup> на 1 см<sup>3</sup> испытуемого раствора ацетона и к нему прибавлялся  $1\frac{1}{2}$  н. раствор КОН в количестве тоже 1 см<sup>3</sup>.

Из сравнения окрасок в колориметре определялось количество оставшегося непрореагировавшим ацетона, а по нему устанавливалось количество прореагировавшего за известный промежуток времени ацетона.

## 2. Определение скорости альдольной конденсации в соотношении ее с реакцией Cannizzaro

Путем применения метода фурфурилиденовой пробы к определению темпов альдольной конденсации под влиянием щелочных растворов разной концентрации удалось установить, что в более слабых растворах КОН, а именно —  $\frac{1}{6}$  н. и  $\frac{1}{3}$  н. процесс конденсации останавливается к концу вторых суток. Определенный оставшийся после реакции ацетон, можно сказать, какая часть его прореагировала за это время, т. е. насколько далеко прошла реакция конденсации. С другой стороны, так как за это время вся взятая для конденсации щелочь оказалась истощенной, то по количеству ее в разных случаях можно вычислить, сколько того же промежутка времени образовалось муравьиной кислоты и таким образом можно определить, насколько параллельно процессу конденсации протекала реакция Cannizzaro.

Определения, произведенные указанным образом, свидетельствуют, что процесс конденсации к концу вторых суток при 20° при щелочи концентрации  $\frac{1}{6}$  н. и  $\frac{1}{3}$  н. проходит до пределов, данных табл. 2.

<sup>1</sup> В. В. Челинцев и Е. К. Никитин, Ж. О. Х. 3, 319 (1933); Bull., 875 (1933).

Что же касается опытов с более высокими концентрациями щелочи, а именно —  $1\frac{1}{2}$  н. и  $1\frac{1}{2}$  н., то они дали осадки и в них продолжали оставаться растворы даже к концу 3-х суток, хотя надо сказать, что щелочность этих растворов значительно снизилась.

ТАБЛИЦА 2

Оп.	Концентр. КОН	Пределы	Среднее из определений
1	$1\frac{1}{6}$ н.	I — 63,38 II — 63,40	} 63,40%
2	$1\frac{1}{5}$ "	I — 67,52 II — 67,11	} 67,30%
3	$1\frac{1}{3}$ "	I — 88,12 II — 89,02	} 88,60%

Определения оставшегося ацетона в этих последних 2 случаях показали, что он прошел в них гораздо глубже, а именно — до образования следующих продуктов конденсации, считая по вошедшему в реакцию количеству (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Оп.	Концентр. КОН	Пределы	Среднее из определений
4	$1\frac{1}{2}$ н.	I — 93,78 II — 93,53	} 93,70%
5	$1\frac{1}{2}$ н.	I — 97,62 II — 97,61	} 97,60%

Для самого крепкого раствора, именно с КОН в  $1\frac{1}{2}$  н., сделаны также определения через 2, 4, 6 мин. после смешения компонентов, так как уже через

ТАБЛИЦА 4

Оп.	Концентр. КОН	Промежуток	Колич. вошедшего в реакцию ацетона
1	$1\frac{1}{2}$ н.	Через 2 мин. . .	66,170%
2	$1\frac{1}{2}$ "	" 4 " . .	86,390%
3	$1\frac{1}{2}$ "	" 6 " . .	89,700%

здесь наблюдалось выпадение осадка, а через 40 мин. — полное завершение процесса. Эти определения даны в табл. 4.



Для одного из более слабых растворов, именно с  $\frac{1}{5}$  н. КОН, для определения влияния на ход процесса температуры сделаны также определения при проведении опыта при  $50^\circ$ ; результаты приведены в табл. 5.

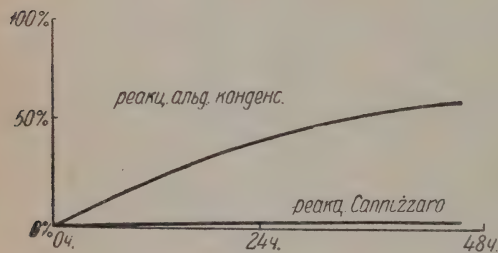
ТАБЛИЦА 5

Оп.	Концентр. КОН	Темпер. опыта	Промежуток, через который нейтрализов. вся щелочь
1	$\frac{1}{5}$ н.	$20^\circ$	44 ч.
2	$\frac{1}{5}$ "	$50^\circ$	$3\frac{1}{2}$ "

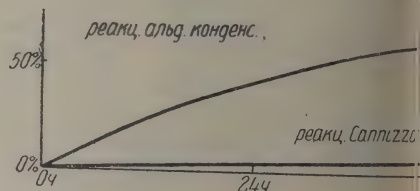
Из этих опытов можно видеть, что с повышением температуры значительно усиливается реакция Cannizzaro.

Приведенные выше опыты дают нам полное представление о том, в какой степени проходит процесс конденсации к моменту полной нейтрализации щелочи. Теперь, по количеству пошедшей на эту нейтрализацию муравьиной кислоты, можно определить, в какой степени за тот же промежуток времени прошла реакция Cannizzaro.

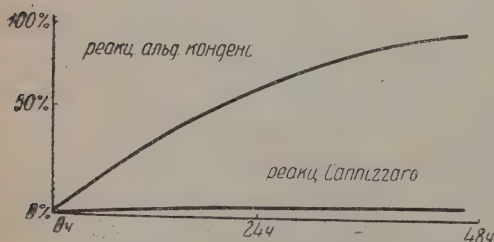
На опытах с тремя низшими концентрациями, при которых раствор до конца не остается гомогенным, реакция Cannizzaro даже в течение 48 час. развивается в очень слабой степени, так что альдольная конденсация значительно превосходит ее. Детальнее эти соотношения можно видеть из приводимых рисунков:

Рис. 1. Опыты конденсации с  $\frac{1}{6}$  н. раствор. КОН.

Через 48 час., при  $20^\circ$  реакция конденсации проходит на 63,4%, а реакция Каннизаро — лишь на 2,8%, считая ту и другую реакцию на вошедшие в реакцию ацетон и формальдегид.

Рис. 2. Опыты конденсации с  $\frac{1}{5}$  н. раствор. КОН.

Через 48 час., при  $20^\circ$  реакция конденсации проходит на 67,3%, а реакция Каннизаро — лишь на 3,5%.

Рис. 3. Опыты конденсации с  $\frac{1}{3}$  н. раствор. КОН.

Через 48 час., при  $20^\circ$  реакция конденсации проходит на 88,6%, а реакция Каннизаро — лишь на 5,6%.

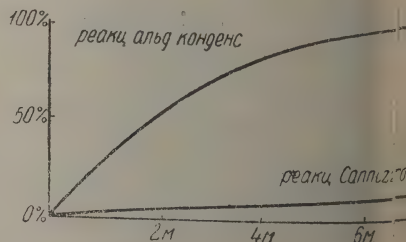


Рис. 4.

Во всех указанных 3 случаях, впрочем, концентрация щелочи была очень да, кроме того, при смешении 5 см<sup>3</sup> ее с 2 см<sup>3</sup> ацетона и 5 см<sup>3</sup> раств. она разбавлялась еще больше, так что в опытах ее концентрация была разбавлялась:

$\frac{1}{6}$  н. раств.:  
0,39‰

$\frac{1}{5}$  н. раств.:  
0,47‰

$\frac{1}{3}$  н. раств.:  
0,78‰

Наконец, для выяснения соотношения между альдольной конденсацией и реакцией Cannizzago при более повышенной концентрации щелочи мы промерили ход того и другого процесса при 20°, при прибавлении 1½ н. раствора так как через 10 мин. в этом последнем случае выпадает уже осадок, то мы сделали определения скорости процессов через 2, 4, 6 мин.; и в результате получили данные, приведенные в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Опр.	Процессы	Через 2 минуты	Через 4 минуты	Через 6 минут
1—3	Альдольная конденсация .	66,2‰	86,4‰	89,7‰
4—6	Реакция Cannizzago . . .	4,5‰	9,0‰	10,6‰

Соотношение процессов в этом случае выразится диаграммой рис. 4. Из сопоставления рис. 4 с рис. 1, 2 и 3 видно, что с увеличением концентрации щелочи процесс — и тот и другой — очень сильно повышаются в своей скорости.

В общем же, с увеличением концентрации щелочи процесс Cannizzago возрастает в большей степени, чем альдольная конденсация, так что расстояние между кривыми постепенно все более и более уменьшается (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Опр.	Концентр. прилив. раствор. КОН	Изменение соотно- шений
I	$\frac{1}{6}$ н	1 : 22
II	$\frac{1}{5}$ "	1 : 19
III	$\frac{1}{3}$ "	1 : 16
IV	$\frac{1}{2}$ "	через 6 минут
V	1½ "	1 : 9

### Влияние ацетона на скорость реакции Cannizzago

Измеряя путем титрования падение щелочности в растворах по мере продвижения процесса конденсации и развития реакции Cannizzago, мы решили поставить также опыты превращения формальдегида в метиловый спирт и муравьиную кислоту без участия ацетона. Мы проделали эти наблюдения с раствором в  $\frac{1}{6}$  н. при двух разных температурах — именно: при 20° и при 50° и нашли, что в чистых растворах формалина без участия ацетона падение идет гораздо медленнее, чем в случае присутствия ацетона. Таким образом, оказалось, что ацетон оказывает каталитическое ускоряющее воздействие на реакцию Cannizzago.

Мы высказали выше предположение, что может быть здесь имеет место со-  
 женность двух реакций—реакции альдольных конденсации и реакции редукции  
 оксидации Савицкого или вернее—промежуточного образования сложного му-  
 винометилового эфира с последующим распадом на спирт и кислоту. При первой  
 этих реакций выделяется Н и ОН, а при второй, как раз должны присоедини-  
 эти элементы. Но может быть, ацетон действует при этом и своими высш-  
 валентностями, способствуя или процессу образования промежуточного слож-  
 эфира из двух молекул альдегида или процессу его последующего распада с о-  
 зованием кислоты.

Опыты при 20°. Спадение щелочности с чистым формалином в 34,66  
 формальдегида при соотношении в опытах на 5 см<sup>3</sup> формалина 5 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  н.  
 твора КОН, в одной серии опытов—без прибавления ацетона, а в другой паралл-  
 ной серии опытов—с прибавлением 2 см<sup>3</sup> чистого ацетона—выразилось в циф-  
 данных табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Серии оп.	Без ацетона и с ацетоном.	через $\frac{1}{2}$ ч.	через 1 ч.	через 2 ч.	через $3\frac{1}{2}$ ч.
I	Опыты без ацетона	1,30%	2,00%	3,40%	6,00%
II	„ с ацетоном	4,50%	11,9%	33,9%	52,2%

На рис. 5 это соотношение выражено в виде кривых.

Опыты при 50°. При повышении температуры до 50° спадение щелочес-  
 и без ацетона довольно значительно усиливается, но и здесь—влияние ацетона

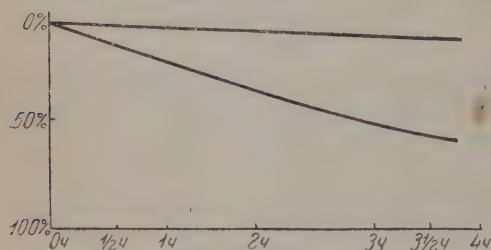


Рис. 5.

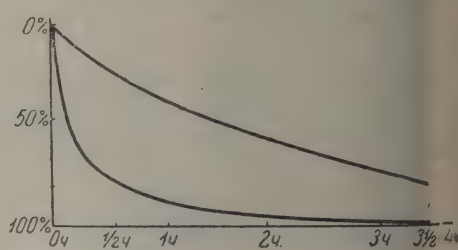


Рис. 6.

сказывается совершенно явственно, ибо в его присутствии это усиление проис-  
 в еще большей степени, как можно видеть из данных табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Серии оп.	Без ацетона и с ацетоном.	через $\frac{1}{2}$ ч.	через 1 ч.	через 2 ч.	через $3\frac{1}{2}$ ч.
I	Опыты без ацетона	23,9%	37,3%	59,7%	83,3%
II	„ с ацетоном	80,9%	92,5%	97,8%	100%

На рис. 6 это спадение щелочности выражено в виде кривых

Опыты с  $\frac{1}{5}$  н. и  $1\frac{1}{2}$  н. растворами КОН

Опыты с  $\frac{1}{5}$  н. раств. КОН, сравнительно с выше описанными опытами да-  
 цифры только немногим больше предыдущих. При этих опытах мы, пров(я



ше—именно: до 6 сут., нашли, что при 20° щелочность без ацетона спадает очень медленно, но все-таки в конце концов понижается почти на 80%, а как с ацетоном она уже к концу 2-х суток нацело нейтрализуется. Опыты с 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> н. раствором КОН показали, что с увеличением концентрации щелочи, процент ее спадения тоже при 20° заметно увеличивается, что можно видеть из данных табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Серии	Концентр. КОН	через 5 мин.	через 10 мин.	через 20 мин.	через 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ч.
I	1 <sup>1</sup> / <sub>5</sub> н.	—	—	—	4,5%
II	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> н.	9,4%	13,5%	17,3%	22,6%

Из приведенных цифр видно, что с увеличением концентрации щелочи в 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> количество образующейся кислоты из формальдегида по Cannizzago возрастает, при чем в обоих случаях процесс проводился при каталитическом количестве ацетона.

### Заключение

Приложение метода фурфурилиденовой пробы к учету ацетона в процессе конденсации с формальдегидом дает возможность составить ясное представление о ходе процесса конденсации и об его изменениях под влиянием перемены концентрации щелочи, служащей для уплотнения.

При разрешении указанной задачи удалось выяснить и новую проблему в отношении между альдольной конденсацией формальдегида с ацетоном, с одной стороны, и идущей параллельно реакцией Cannizzago, с другой стороны.

Во всех случаях процесс конденсации является основным процессом; на реакции Cannizzago отходит лишь небольшая часть формальдегида; но получаемая в последней муравьиная кислота нейтрализует щелочь и вследствие этого в конце концов останавливает самую конденсацию.

Присутствие ацетона значительно усиливает реакцию Cannizzago, особенно—при увеличении концентрации щелочи, и делает ее довольно чувствительной для учета процесса конденсации.

Поступило в Редакцию  
19 мая 1934 г.

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЛИНАЛООЛА В ГЕРАНИОЛ

С. М. Ривкин и Е. А. Меерзон

Лаборатория химического сектора Всес. центрального н.-и. ин-та жиров

Линалоол и гераниол связаны друг с другом взаимными переходами. Под влиянием неорганических и органических кислот, ангидридов кислот, линалоол изомеризуется в гераниол и отчасти в нерол. Линалилацетат при этих условиях также частично переходит в геранилацетат. При нагревании линалоола с ледяной уксусной кислотой и безводным уксуснокислым натрием в автоклаве при 160–180° получено 10% первичного спирта.<sup>1</sup> С другой стороны, геранилфталат при перегонке изомеризуется с образованием линалоола. При длительном нагревании гераниола в автоклаве с водой при 200°, он частично превращается в линалоол. Почти во всех случаях картина изомеризации в значительной мере затемняется далеко идущими побочными процессами, дегидратацией, но все же, не подлежит сомнению, что только часть исходного спирта изомеризуется. Создается впечатление, что накапливающийся продукт изомеризации препятствует дальнейшему превращению, т. е., что реакция изомеризации линалоола в гераниол есть реакция обратимая. Правда до сих пор не наблюдалась обратная изомеризация гераниола в линалоол в кислой среде,<sup>2</sup> однако, как уже указывалось, течение реакции изомеризации значительно затемняется процессами разрушения молекулы спирта.

Исходя из подобных соображений об обратимости реакции изомеризации нами были поставлены опыты с нагреванием линалоола с водой при повышенном давлении, т. е., при тех же условиях, при каких, как уже указано, гераниол переходит в третичный спирт. Вследствие отсутствия здесь химически активных веществ, разрушающих подвижную молекулу спирта, казалось вероятным, что при недолгом нагревании побочные реакции будут сведены к минимуму и основная реакция выступит яснее. С другой стороны, положительный результат дальнейшего сравнительно доступный производственный метод превращения линалоола в гераниол при котором не требовалось бы уксусной кислоты, уксусного ангидрида и т. д.

Поставленные опыты вполне подтвердили правильность наших предположений и в то же время привели нас к выяснению нового, технически выгодного метода изомеризации линалоола.

Опыты ставились вначале в запаянных ампулах при температуре, варьируемой для различных опытов от 200 до 300°, при эквимолекулярных соотношениях линалоола и воды. Выяснилось, что при температуре 200°, при продолжительном нагреве в 1 час, действительно образуется некоторое количество гераниола. При температуре 250–300° молекула линалоола претерпевает более глубокие изменения. Из продуктов опыта, проведенного при 300°, выделено, наряду с другими продуктами разрушения линалоола, твердое соединение, аморфное на вид, бесцветное, с характерным затхлым мятно-камфарным запахом, острого охлаждающего вкуса. Температура плавления его после нескольких перекристаллизаций оказалась равной 90°. Пока это вещество ближе не исследовано. Ближайшее изучение этого камфиро-

<sup>1</sup> Герм. патенты №№ 165894, 165895, 165896.

<sup>2</sup> Schimmel's Ber. Апрель 1898 г., стр. 25.

<sup>3</sup> Gieldemeister, Die Ätherische Öle I, 428 (1928).



бного соединения, возможно, внесет некоторую ясность в вопрос о механизме ращения линалоола, в частности, в связи с описанным случаем получения ары из линалоола.<sup>1</sup>

Позднее опыты были перенесены в автоклав, где представлялась возможность, ствие больших загрузок, выяснить выход первичного спирта, и благодаря у установить оптимальные условия ведения процесса. Здесь было установлено, ниже 200° изомеризация практически не протекает или протекает с очень й скоростью. Оптимальной температурой является 200—210°. Опыты с различ- соотношением линалоола и воды выяснили, что при малых количествах воды оол значительно больше разрушается, чем при эквимолекулярном количестве. Хотя выход гераниола остается почти неизменным. Дальнейшее увеличение чества воды не отражается на реакции. При 200—210° и эквимолекулярном ошении спирта и воды почти не имеет места дегидратация, осмоление также ительно небольшое, даже при длительном нагревании.

Если изменение количества воды сказывается главным образом на побочных ях, то продолжительность нагрева весьма заметно отражается непосредственно ходе гераниола. В то время, как при нагревании в течение 1 часа при 200— эквимолекулярных количествах линалоола и воды получено 1,7% теоретического а гераниола, при 6-часовом опыте получено его 9,2%. Заметной терпени- при этом не наблюдалось. Количество смолы составляло 0,5% от всего го количества линалоола в первом случае и 1,5%—в последнем. Таким образом, и весь неизомеризовавшийся линалоол легко регенерируется разгонкой.

Характер влияния кислот на реакцию при повышенном давлении остается ке, что и при нормальном давлении. Активируя молекулу линалоола, они ьшей мере стимулируют распад молекулы, чем изомеризацию ее. Даже слабые ты, как борная кислота, углекислота, вызывают дегидратацию.

Нами испытывалось также действие следующих солей: сернокислого марганца, го сернокислого калия, уксуснокислого свинца и хлористого цинка. Из них о две последних оказали влияние на ход реакции. Уксуснокислый свинец лся определенным антикатализатором для изомеризации. Наоборот, хлористый действует как катализатор. При полуторачасовом нагревании с хлористым м получено 17% гераниола, вместо обычных при такой продолжительности — —4%. Правда, довольно значительное количество линалоола при этом пре- лось в углеводороды, увеличилось также и количество смолы.

#### ЧАСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ

Опыты проводились в автоклаве емкостью в 1 л с приспособлением для ения температуры жидкости. Линалоол, вода и вещества, испытывавшиеся как изаторы, загружались одновременно до начала нагрева. Предварительный з до нужной температуры продолжался в среднем минут 20. По окончании и смесь выливалась в делительную воронку, нижний водный слой сливался, кт промывался, высушивался безводной сернонатриевой солью и разгонялся ауме при 7—8 мм на 3—5 фракций. Затем, в этих фракциях определялось юм количество первичного спирта обычным методом фталирования,<sup>2</sup> осно- м на том, что при нагревании с фталевым ангидридом только первичные и этерифицируются, третичные же спирты не образуют кислых фталевых эфи- . Для того чтобы выяснить, какой именно первичный спирт—гераниол или с является преобладающим, несколько раз перегнанная фракция его обрабаты- а безводным хлористым кальцием. Как известно, гераниол образует с хлористым ем твердое, нерастворимое в органических растворителях, соединение. Дости- при этом полного количественного разделения изомеров, правда, не удается. Получавшийся при наших опытах первичный спирт неизменно давал твердое

Ж. О. Х. 1, 660 (1931).  
Демьянов, Эфирные масла.



соединение при этих условиях, распадавшееся при действии теплой воды с выделением чистого гераниола. Только небольшая часть масла оставалась несвязанной с хлористым кальцием и вымывалась растворителем. Таким образом, в преобладающей части получавшийся при изомеризации линалоола в автоклаве первичный спирт состоит из гераниола. Оптически он не активен.

Остаток в колбе, после разгонки, смола, представляет собой жидкость, consistency глицерина, не липкую, просвечивающую красноватым цветом.

Все опыты проводились с правовращающим линалоолом.

$$n_D^{20} 1,4643; \text{ т. кип. (7 мм) } 78-80^\circ$$

#### Опыты линалоол + вода

Взято: линалоола 250 г, воды 32 см<sup>3</sup>. Смесь нагревалась в автоклаве при 200—210° и давлении 18—19 атмосфер в течение 3 1/2 часов. После этого продукт был отделен от воды, промыт и высушен. 223 г были разогнаны в вакууме при 7 мм на следующие фракции:

1 фракция	78—82°,	весом	83,6 г	$n_D^{20}$	: 1,4660
2 "	82—85°,	"	72,4 "	"	: 1,4642
3 "	85—95°	"	41,4 "	"	: 1,4690
4 "	95—110°	"	21,1 "	"	: 1,4759.

Остаток в колбе 2,2 г

Две последние фракции были соединены вместе и проанализированы на содержание первичного спирта по указанному выше методу. При этом установлено, что в них содержится 13,3 г гераниола.

Взято линалоола 250 г, воды 32 см<sup>3</sup>. Смесь нагревалась в течение 6 часов при 200—205° и давлении 18—19 атмосфер. После соответствующей обработки 224 г продукта были разогнаны при 8 мм. Получены следующие фракции:

1 фракция	81—85°,	весом	175,6 г	$n_D^{20}$	1,4662
2 "	85—95°	"	13 г	"	1,4690
3 "	95—112°	"	27,5 г	"	1,4760

Остаток 3,4 г

В соединенных последних двух фракциях установлено анализом содержание гераниола в 20,1 г.

#### Опыты: линалоол + вода + борная кислота

250 г линалоола, 32 см<sup>3</sup> воды и 10 г борной кислоты нагревались в течение 1 1/2 часов при 200—203° и давлении 19 атмосфер. После соответствующей обработки и разгонки выделена фракция, кипевшая ниже линалоола, весом 140 г, с коэффициентом молекул. рефракции 1,4740. Линалоола регенерировано 33 г, гераниола найдено 30,4 г. Остаток смолы 3,9 г.

#### Линалоол + вода + хлористый цинк

Взято линалоола 250 г, воды 32 см<sup>3</sup>, хлористого цинка 1 г. Опыт произведен при 200—205° и давлении 18—19 атмосфер в течение 1 1/2 часов. После соответствующей обработки подвергнуты разгонке 200 г продукта при 7 мм. Выделены следующие фракции:

1 фракция	60—75°,	весом	47,3 г	$n_D^{20}$	1,4749.
2 "	75—85°	"	85 "	"	1,4672
3 "	85—95°	"	21 "	"	1,4693
4 "	95—102°	"	14,6 "	"	1,4761
5 "	102—108°	"	29,8 "	"	1,4780

Остаток 11 г. Содержание гераниола в последних двух фракциях вместе 34,3 г.

Поступило в Редакцию

23 мая 1934 г.

## СИНТЕЗ МЕТИЛНАФТИЛКЕТОНА

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА

С. М. Ривкин

Лаборатория ароматического сектора Научно-исследовательского института синтетических и натуральных ароматических веществ

Среди многочисленных работ, посвященных изучению реакции Фриделя-Крафтса, вопрос о влиянии растворителя на скорость реакции затрагивается только лишь попутно. Шопен<sup>1</sup>, посвятивший работу специально этому вопросу, пришел к выводу, что скорость реакции в различных растворителях располагается по снижающейся кривой при следующем порядке растворителей: бензол, бензин, толуол, хлорбензол, бромбензол, сероуглерод, нитробензол.

Таким образом, нитробензол, единственный растворитель, растворяющий и хлористый алюминий и комплексные соединения, является наименее благоприятной средой для реакции Фриделя-Крафтса. При этом Шопеном сделано следующее интересное наблюдение: начальная скорость реакции в нитробензоле разная в зависимости от того, был ли хлористый алюминий предварительно растворен до начала опыта или растворялся во время реакции.

В первом случае уже с самого начала реакция протекает чрезвычайно медленно, во втором случае она вначале идет довольно оживленно, по мере растворения хлористого алюминия постепенно замедляется, выравниваясь в скорости с первым случаем.

Это явление как будто подтверждает общепринятое мнение о том, что способность нитробензола образовывать молекулярные соединения с хлористым алюминием является фактором, парализующим действие хлористого алюминия как катализатора. Шопен<sup>2</sup> видит в этом причину стойкости нитробензола при реакции Фриделя-Крафтса.

Безекен<sup>3</sup> также пришел к заключению, что образование определенных более или менее стойких соединений с хлористым алюминием является отравлением катализатора.

Однако не всегда наблюдается снижение каталитических свойств  $AlCl_3$  в присутствии нитробензола. Оливье,<sup>4</sup> получая дифенилметан конденсацией хлористого бензоила с бензолом, нашел, что в растворе нитробензола реакция протекает лучше, чем в бензоле. Наши опыты синтеза метилнафтилкетона путем конденсации нафталина с хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия показали, что в нитробензоле реакция идет несравненно энергичнее, чем в бензоле.

Рассматривая шкалу Шопена, мы видим, что растворители в ней расположены в порядке возрастающих удельных весов, как это отметил и сам Шопен. Его опыты ставились с небольшими количествами реагентов, что исключало возможность образования мешалки для размешивания, как это обычно имеет место при проведении конденсации по Фриделю-Крафту. Если вести реакцию при размешивании,

<sup>1</sup> Bull. 35 (4), 160 (1924).

<sup>2</sup> Труды Сибирского физ.-техн. ин-та 1, вып. 4, стр. 10 (1930).

<sup>3</sup> Rec. Pays-Bas. 45, 458 (1926).

<sup>4</sup> Rec. Pays-Bas. 45, 817 (1926).



то на первый план выступают положительные свойства нитробензола как растворителя, дающего возможность достигнуть полной гомогенности среды, и конденсация происходит значительно быстрее и полнее, чем, например, в бензине, не растворяющем ни хлористого алюминия, ни комплексных соединений. В этом случае совершенно не видно отрицательного действия безусловной связанности молекулы хлористого алюминия молекулой нитробензола.

Нами проводился синтез метилнафтилкетона в растворе бензина и в растворе нитробензола.

При работе с бензином, вследствие наличия осадка хлористого алюминия, а затем, по мере развития реакции, и осмоленных комплексных соединений (которые, как уже указано, нерастворимы в бензине), требуется энергичное размешивание. При температуре  $10-13^\circ$ , продолжительности реакции в 6—10 час. и при молярных соотношениях реагентов достигнут в растворе бензина выход в 43,5% от теоретического. При значительном избытке нафталина выход кетона достигает 58% от теоретического.

В нитробензоле реакция протекает энергично при температуре в 6—10 заканчивается в 2 часа 20 мин. с выходом в 90% от теоретического.

Отрицательной стороной нитробензола является его способность давать, в известных условиях, побочные красящие продукты, так как; повидимому, он все-таки не является вполне индифферентным растворителем. Попытки Шопена<sup>5</sup> очистить продукт от окраски не дали положительных результатов.

Наши опыты показали, что разогнанный бесцветный метилнафтилкетон, полученный в нитробензоле, приобретает окраску только после того, как он непосредственно подвергается действию кислорода воздуха. Только тогда появляется окраска, обычно красная, иногда темносиняя. Если после этого окрашенный кетон подвергнуть вторичной разгонке, краситель уже не отгоняется вместе с метилнафтилом, и отогнанный бесцветный продукт, застывающий в белые кристаллы, не изменяется больше. Дальнейшие опыты показали, что образование красящего вещества имеет место лишь тогда, когда температура реакции превышает  $10^\circ$ . Если вести конденсацию при температуре ниже  $10^\circ$ , то не наблюдается никакой окраски метилнафтилкетона. Однако влияние растворителя сказывается не только на интенсивности и полноте реакции.

Давно уже установлено,<sup>6</sup> что в то время как в нитробензоле образуется главным образом  $\beta$ -метилнафтилкетон (кстати более ценный в промышленном отношении), в хлорбензоле образуется почти исключительно  $\alpha$ -изомер, а в бензине  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры образуются приблизительно в одинаковых количествах.

Каков характер влияния растворителя?

Нами установлено, что если при синтезе метилнафтилкетона в растворе бензина добавить до начала реакции нитробензол, то во-первых  $\beta$ -изомер образуется в таком же количестве как и при синтезе в чистом нитробензоле, и во-вторых образующееся в результате реакции нерастворимое в бензине комплексное соединение метилнафтилкетона и хлористого алюминия в данном случае не держит еще и эквимолекулярное количество нитробензола. Нитробензол неизменно входил в кетонный комплекс и тогда, когда он добавлялся, и после окончания реакции в растворе бензина, не оказывая, однако, уже при этом влияния на количественное соотношение изомеров.

Механизм влияния среды остается неясным. Однако при сопоставлении факта, что в среде химически инертных углеводородов, в бензине  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры образуются в приблизительно одинаковых соотношениях, между тем как в нитробензоле, вступающем в комплексное соединение, образуется главным образом  $\beta$ -изомер, напрашивается мысль о химическом влиянии среды.

<sup>5</sup> Bull. 45, 167 (1929).

<sup>6</sup> Helv. Chim. Acta 9, 669 (1926)



Дальнейшие опыты с другими растворителями должны внести большую ясность в этот вопрос.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез метилнафтилкетона в растворе бензина

Все опыты проводились в медном стакане с плотно навинчивающейся крышкой, обжатой якорной мешалкой. После растворения нафталина при размешивании небольшими порциями нужное количество хлористого алюминия, после чего из капельной воронки медленно спускался хлористый ацетил. При этом стакан погружался в сосуд со льдом. Реакция считалась законченной после резкого падения скорости выделения хлористого водорода. По окончании опыта прозрачный раствор сливался, а осадок комплексного соединения переносился в стеклянный сосуд, где он обрабатывался льдом при охлаждении. Продукт затем отделялся в делительной воронке, промывался, высушивался и подвергался разгонке в вакууме.

Эти опыты выяснили, что:

1) большие количества растворителя не приводят к увеличению выхода кетона. Наоборот, в концентрированных растворах были получены лучшие выходы.

2) Наиболее благоприятной температурой в данном случае является температура в  $10-13^{\circ}$ . Ниже  $10^{\circ}$  реакция протекает слишком медленно, выше  $15^{\circ}$  уменьшается выход кетона за счет увеличения количества смолы.

3) Даже при благоприятных условиях количество смолы приблизительно равно количеству чистого кетона.

Выяснилось, что нафталин, даже растворенный в бензине, быстро осмоляется в присутствии хлористого алюминия. В дальнейших опытах хлористый ацетил вносился вместе с нафталином. Таким образом, одновременно с действием хлористого алюминия нафталин подвергался действию хлористого ацетила или его комплексного соединения. Оказалось, что количество смолы действительно при этом резко пало — с  $82-103\%$  по отношению к количеству чистого метилнафтилкетона до  $10-16\%$ .

130 г нафталина и 80 г хлористого ацетила растворены в 1000 г бензина; 300 г этого раствора помещены в реакционный сосуд, куда при охлаждении небольшими порциями дано 90 г хлористого алюминия. После этого через капельную воронку по каплям приливалась оставшая часть раствора при температуре  $10-13^{\circ}$ . Реакция продолжалась 6 часов.

Продукт реакции обработан как указано выше и дважды перегнан в вакууме. Получено 69,5 г метилнафтилкетона с т. кип.  $156-160^{\circ}$  (9 мм).

При замене хлористого ацетила уксусным ангидридом реакция протекает медленно при температуре ниже  $18^{\circ}$ , идет довольно гладко при  $18^{\circ}$  в начале опыта при условии постепенного повышения ее до  $25^{\circ}$  к концу опыта. Нам не удалось, однако, ни одного из этих опытов довести до конца, так как наша лабораторная мешалка отказывалась размешивать осадок комплексного соединения, представлявший каменистый, плотно сцементированный, по виду — средней уксусноалюминиевой солью, получающейся в результате взаимодействия уксусного ангидрида с хлористым алюминием.<sup>7</sup> Максимальный выход метилнафтилкетона при этой серии опытов выразился в  $35\%$  от теоретического.

### Синтез в растворе нитробензола

130 г нафталина и 83 г хлористого ацетила растворены в 500 г нитробензола. В этот раствор в охлаждаемый льдом реакционный сосуд дано 200 г. После этого небольшими порциями при охлаждении добавлено 150 г хлористого алюминия, а затем постепенно и оставшая часть раствора. Реакция продолжалась 2 часа 30 минут при температуре  $8-10^{\circ}$ . Продукт реакции обработан льдом при охлаждении, промыт высушен и разогнан. При этом получено 154 г метилнафтилкетона, быстро застывшего в белую кристаллическую массу с подмесью небольшого количества жидкого продукта, представлявшего собой смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров. Оставшаяся

на фильтре основная масса кристаллов имела т. пл.  $51^{\circ}$  и представляла собой метилнафтилкетон.

Как уже указывалось, при тех опытах этой серии, которые проводились при температуре, превышавшей  $10^{\circ}$ , конечный продукт на воздухе приобретал окраску. Однако примесь красителя была настолько мала, что не отражалась заметно на всех остальных свойствах кетона. Окрашенные кристаллы в дальнейшем, при разгонке, не подвергались изменению, точно так же, как и бесцветные. Мы не можем поэтому подтвердить наблюдение Шопена, что  $\beta$ -метилнафтилкетон с течением времени превращается частично в  $\alpha$ -изомер.

Снижение энергии реакции при замене хлористого ацетила ангидридом в нитробензольной среде сказывается еще резче, чем в бензине. Синтез протекает при температуре  $22-29^{\circ}$ . Выход кетона, однако, не превышал  $23\%$  от теоретического, причем содержание в нем  $\beta$ -изомера значительно пониженное.

Взято для опыта 130 г нафталина, 500 г нитробензола, 106 г уксусного ангидрида и 180 г хлористого алюминия. Опыт проводился так же, как и вышеописанный, с той, однако, разницей, что он продолжался 3 часа при температуре  $22-29^{\circ}$ . Получено 39 г метилнафтилкетона.

### Синтез в растворе бензина с нитробензолом

130 г нафталина, 80 г хлористого ацетила и 125 г нитробензола растворены в 700 г бензина; 300 г этого раствора помещены в реакционный сосуд. К нему добавлено 133 г хлористого алюминия и затем постепенно остальная часть раствора при температуре  $10-13^{\circ}$ . По окончании реакции раствор тщательно слит с осадком комплексных соединений. Последние разложены льдом и обработаны как обычно. При разгонке продукта разложения комплексных соединений получено 100,3 г метилнафтилкетона и 70,3 г нитробензола. Остальная часть нитробензола выделена из раствора бензина. Полученный метилнафтилкетон состоял в главной своей части из  $\beta$ -изомера — так же, как и при работе с одним нитробензолом.

130 г нафталина и 80 г хлористого ацетила растворены в 1000 г бензина. Реакция велась так, как указано при синтезе в растворе бензина, причем хлористого алюминия было взято 133 г. После того как выделение хлористого водорода резко пало, при температуре  $13^{\circ}$  к смеси добавлено 125 г нитробензола. При этом немедленно возобновилось выделение хлористого водорода и продолжалось еще в течение 1 ч. 20 мин. После этого комплексные соединения были выделены и разложены льдом. При разгонке выделено из продуктов, содержащихся в комплексном соединении, 82,7 г метилнафтилкетона и 63,6 г нитробензола. Последний держал в растворе некоторую часть непрореагировавшего нафталина. Полученный кетон закристаллизовался и содержал значительно меньше  $\beta$ -изомера, чем продукт предыдущего опыта.

### Выводы

1. Разработана методика получения метилнафтилкетона в растворителях — бензине и нитробензоле. При этом максимальный выход в бензине достигает  $57\%$ , а в нитробензоле  $90\%$ .
2. В нитробензоле реакция синтеза метилнафтилкетона протекает значительно интенсивнее, чем в бензине.
3. Образующееся при известных условиях за счет побочной реакции нитробензола красящее вещество может быть легко отделено от кетона вторичной разгонкой.
4. Образование этого красителя не имеет места, если температура реакции не превышает  $10^{\circ}$ .

Нитробензол, при реакции конденсации по Фриделю-Крафцу вступающий в кетонное комплексное соединение в эквимолекулярных соотношениях с остальными реагентами.

В проведении экспериментальной части работы принимала участие Е. А. Меерс.

Поступило в Редакцию  
23 мая 1934 г.

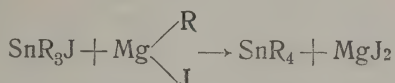


ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ОЛОВАС. Н. Наумов и З. М. Манулкин

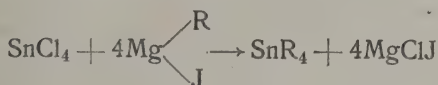
Лаб-рия орган. химии Химического н.-и. ин-та при Среднеазиатском гос. ун-те

Металлоорганические соединения в общем, а соединения олова в частности, несмотря на значительные достижения в области их изучения, все же, по сравнению с другими классами органических соединений, являются еще недостаточно исследованными. В настоящей работе, посвященной исследованию соединений четырехвалентного олова, мы стремимся частично пополнить этот пробел.

Алкильные соединения олова типа  $\text{SnR}_4$  в последние годы приготавливаются путем смешанных магниевых органических соединений (реактив Гриньяра) на галогенные алкилы олова:



Этим способом соединения  $\text{SnR}_4$  легко получают даже из четырехгалогенидов олова:



Таким образом и было синтезировано большое количество соединений типа  $\text{SnR}_4$ . Однако, тетраметилолово  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_4]$  до сего времени реакцией Гриньяра получено не было. Обычно его синтезируют действием галоидного метила на сплав олова с натрием<sup>1</sup>.

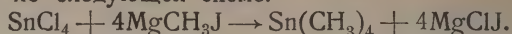
Наши исследования начаты с синтеза тетраметилолово по Ладенбургу. Для этой цели сплав олова с натрием подвергся действию иодистого метила при сильном нагревании, но опыт дал, однако, неудовлетворительные результаты. Это обстоятельство заставило видоизменить метод Ладенбурга и получать тетраметилолово по способу, который представлял собою комбинированный метод Кавендиша и Ладенбурга. При этом получалась смесь тетраметилолово с иодистым тетраметилоловом, которую легко можно было разделить обычной фракционировкой. Полученный продукт оказался значительно выше, чем у Ладенбурга. Однако, синтез тетраметилолово посредством сплава олова с натрием, как по трудностям практического проведения, так и по выходу, оказался далеко не удовлетворительным, что и побуждало нас искать иных лучших методов.

Хорошим методом получения тетраметилолово оказалась реакция Гриньяра. Проведение этой реакции для получения указанного вещества требует некоторых

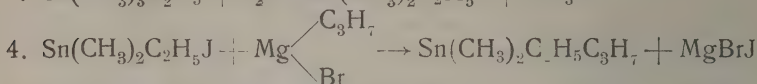
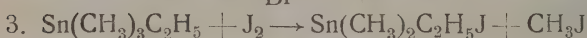
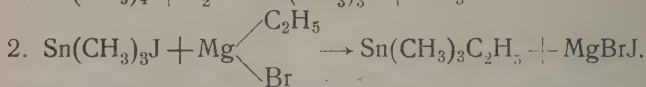
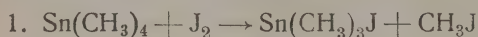
<sup>1</sup> Pope и Peachy, Proc. Chem. Soc. London 19, 290 (1903); Pfeifer и K. Schnur, Ber. 37, 320 (1904); Smith и Kipping, Cbl. 1913, 1, 1276; Grütther и Krause, Ber. 50, 1802 (1917); E. Krause и M. Schmitz, Cbl. 1920, 1, 333; E. Krause, Ber. 51, 166 (1918); Beilstein 4, 631 (1922); Kenneth, Knight Law, Cbl. 1927, 1, 1576; Kipping, Ber. 52, 1, 494; Кочешков, Ж. Р. Х. О, 61, 8, 291 (1929); Gruber, Lieb. Ann. 114, 367 (1860); Ladenburg, Ann. Sppl. 8, 74 (1872); Kipping, Cbl. 1926, 1, 491.



особых условий, при выполнении которых мы получили очень хорошие. Реакция протекает по следующей схеме:



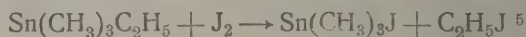
Получив тетраметилолово, мы поставили себе следующие задачи: 1) изучить методы получения, при помощи Гриньяровских реакций, ряда алкильных соединений олова, 2) изучить детально условия иодирования тетраалкильных соединений олова и 3) получить соединения с асимметрическим атомом олова. Нами проведен следующий ряд реакций:



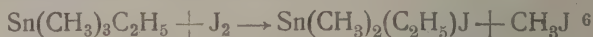
Иодистое триметилолово было получено взаимодействием эквимольных количеств иода и тетраметилолова в эфирном растворе <sup>3</sup> (уравнение 1). При иодировании иода иодирование идет дальше, но гораздо труднее и медленнее.

Триметилэтилолово было получено по Поп у <sup>4</sup> действием магний-бромистого на иодистое триметилолово (уравнение 2). Эта реакция несколько удавалась. Возможно, что алкильные соединения олова при долгом стоянии в эфире окисляются, образуя метоксильные группы. Действительно, после перегонки перегонки тетраметилолова над натрием реакция протекала достаточно хорошо. Кроме того, опыт показывает, что реакцию Гриньяра при синтезе металлоорганических соединений необходимо вести весьма интенсивно.

В отношении хода реакции при иодировании триметилэтилолова (уравнение 3) имеются разные указания. Вопрос идет о том, какой углеводородный радикал отщепляется при действии иода: метил или этил. Кагур дает следующую реакцию:



Поп принимает иной ход реакции



Об условиях реакций, ведущих к отщеплению метильной или этильной групп, указаний в литературе не имеется. Условия, при которых нами проводилось иодирование триметилэтилолова, ведут к отщеплению метильной группы. Возможно, что Кагур недостаточно исследовал продукты иодирования триметилолова и, что процесс иодирования последнего идет только в сторону образования иодистого диметилэтилолова. Основанием для такого предположения является обстоятельство, что физические свойства (т. кип. и др.), а также запах иодистого триметилолова и иодистого диметилэтилолова весьма близки между собой. Учитывая то, что Кагур дает для т. кип. иодистого триметилолова 188° (что неверно), Ладенбургом, согласно которому это вещество кипит при 110°, наше предположение становится еще более вероятным.

Диметилэтил-н.-пропилолово было получено по Поп у <sup>4</sup> действием бромистого н.-пропилмагния на иодистое диметилэтилолово (уравнение 4).

Иодистое метилэтил-н.-пропилолово было получено иодированием диметил-

<sup>3</sup> Ladenburg, Ann. Sppl. 8, 77 (1872).

<sup>4</sup> Cbl. 1904, 1, 353.

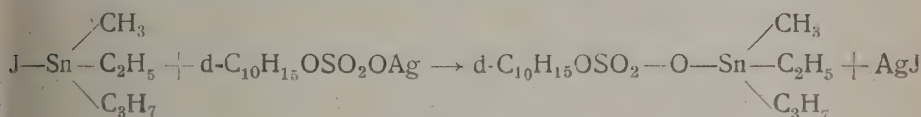
<sup>5</sup> Lieb. Ann. 122, 60 (1862).

<sup>6</sup> Cbl. 1900, 1, 654.

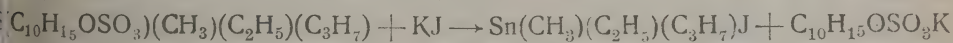
пропилолова (уравнение 5). Доказательством того, что и здесь процесс иодирования с отщеплением метильной группы, могут служить следующие соображения. Если бы иод заместил пропильную группу, то должно было бы получаться иодисдиметилэтилово, но никаких следов этого вещества обнаружено не было. Наоборот, если бы иод заместил этильную группу, то в эфирном отгоне должен был содержаться иодистый этил; но при тщательной фракционировке эфирного масла, этого продукта не было обнаружено.

Получив асимметрический атом олова, мы поставили вопрос о возможности выделения левого оптически деятельного изомера. Вопрос этот приобретает интерес особенно после работ Попа и Пичея<sup>7</sup>, которые выделили оптически деятельное олово только в виде правого изомера<sup>8</sup>. Авторам удалось впервые получить асимметрический атом олова в виде иодистого метилэтил-н.-пропилолова.

Для выделения оптически деятельного олова вышеуказанное иодопроизводное подвергалось молекулярным количеством серебряной соли правой сульфокамфорной кислоты. Реакция протекает по следующей схеме.



На основании работы Попа можно было бы ожидать, что при тех же самых условиях, при которых выделяется правый изомер, можно будет действием левой серебряной соли сульфокамфорной кислоты на асимметрический атом олова получить левый изомер. Для этой цели была приготовлена левая сульфокамфорная кислота действием концентрированной серной кислоты на левую камфору<sup>10</sup> в привии уксусного ангидрида. Выделенная левая сульфокамфорная кислота превращается в серебряную соль действием окиси серебра. К полученной левой соли прилилось иодистое метил-этил-н.-пропилово. Фильтрат от иодистого серебра подвергся обработке различными способами для разделения рацемата метил-этил-опилсульфокамфорного олова на оптические антиподы. Однако, при неоднократных пробах водного раствора на вращение оказалось, что оптическую деятельность проявляет только анион  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OSO}_3$ , катион же  $\text{Sn}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)$  остается оптически недействительным. Для проверки к водному раствору метил-этил-н.-пропилокамфорного олова прибавлялся насыщенный водный раствор иодистого калия; при этом мгновенно выделялось иодистое метил-этил-н.-пропилово.



Последнее подвергалось испытанию в эфирном растворе на оптическую деятельность; однако, вращение его оказалось равным нулю.

#### Экспериментальная часть

Получение тетраметилолова по комбинированному методу. Смесь 60 г сплава олова с натрием (олова 86%, натрия 14%) и 45 г метилола нагревалась в тугоплавкой запаянной трубке на кипящей водяной бане около 12 часов. После такого нагревания содержимое трубки принимает вид очень густой массы, пропитанной небольшим количеством жидкости. Жидкость из трубки отгонялась и подвергалась фракционировке; при этом выделены три фракции:

<sup>7</sup> Peachy, Proc. Chem. Soc. London. 16, 42, 116 (1900).

<sup>8</sup> Над вопросом получения оптически деятельного олова работает Kipping, однако выделить оптически деятельное олово ему не удалось (Cbl. 1929, 1, 494).

<sup>9</sup> Pore, Beilstein. II, 316 (1928).

<sup>10</sup> Левая камфора была выделена в нашей лаборатории из растения „Artemisia Cinae“.



1. до  $45^{\circ}$  — иодистый метил.
2.  $46-76^{\circ}$  — смесь тетраметилолова с иодистым метилом.
3.  $78-170^{\circ}$  — смесь иодистого триметилолова с тетраметилоловом.

После вторичной фракционировки выделено 5 г тетраметилолова (т. кип. при 722 мм) и 7 г иодистого триметилолова (т. кип.  $167-168^{\circ}$ ). Выход этих продуктов составляет 58% теории при учете прореагировавшего иод метила.

## 2. Получение тетраметилолова посредством магнийорганических соединений

В 2-литровую круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником, вносится 64,5 г сухого магния и 520—530 см<sup>3</sup> абсолютного эфира<sup>11</sup>. В течение 10 часов (приблизительно) небольшими порциями при постоянном охлаждении добавляется через капельную воронку 381 г свежее перегнанного иодистого метила. Затем реакционная смесь подвергается кипячению в течение 3—4 часов на водяной бане до полного исчезновения магния (иногда добавляется еще 10—15 см<sup>3</sup> иодистого метила и 20—30 см<sup>3</sup> абсолютного эфира) и оставляется на ночь; при этом холодильник закрывается ртутным затвором. На другой день при хорошем помешивании и постоянном охлаждении смесью снега с солью, маленькими порциями в течение 8—9 часов вносится 116 г свежее перегнанного хлорного олова<sup>12</sup>. При введении хлорного олова это последнее реагирует с эфиром весьма энергично с большим выделением теплоты, образуя кристаллическое соединение  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ . При обыкновенной температуре этот этерат повидимому не входит в реакцию с магнийорганическими соединениями, так как при разложении смеси водкой дальнейшего ее нагревания, тетраметилолова не образуется. После введения хлорного олова реакционная масса подвергается кипячению на водяной бане в течение 5—6 часов. Нагревание часто прерывается и смесь тщательно взбалтывается для разрушения образовавшихся больших комков. Реакция между хлорным оловом и магнийорганическими соединениями даже при длительном их нагревании на кипящей водяной бане протекает весьма слабо, что установлено рядом опытов. Поэтому, по окончании реакции эфир отгоняется и почти сухой остаток вновь подвергается нагреванию уже на масляной бане. Температура последней держится в пределах от 120 до  $140^{\circ}$ . При длительном нагревании количество жидкости в колбе уменьшается<sup>14</sup>. Нагревание на масляной бане продолжается около 8 часов. Этим процессом заканчивается. Затем вся жидкость отгоняется из реакционной колбы на масляной бане при температуре до  $160^{\circ}$ . При более высокой температуре идет разложение и отгоняются продукты с отвратительным запахом. Полученный остаток подвергается вергнут тщательной фракционировке; при этом получены следующие фракции:

1.  $35-40^{\circ}$  — содержит эфир и следы иодистого метила.
2.  $74-76^{\circ}$  — содержит тетраметилолово, следы эфира и иодистого метила.

Последняя фракция подвергается дальнейшей тщательной фракционировке; при этом тетраметилолово перегоняется при  $76^{\circ}$  (720 мм) в количестве 68 г, соответствует 85% теории (считая на хлорное олово). Ладенбург установил, что т. кип. тетраметилолова  $78^{\circ}$  (760 мм), что соответствует нашим данным.

<sup>11</sup> Кочешков, Ж. Р. Х. О. 61, 8, 291 (1929). Количество эфира, взятого нами, соответствует количеству эфира, которое рекомендует автор для получения тетрафенилолова.

<sup>12</sup> Хлорное олово обычно растворяется в петролейном эфире, однако при попытке фракционировки тетраметилолова, мы считали это не целесообразным, так как никакой тщательной фракционировкой не удалось бы отделить тетраметилолово от петролейного эфира.

<sup>13</sup> Abegg, Handb. der anorg. Chem. 3, 2, 586.

<sup>14</sup> Разложение этерата хлорного олова, повидимому, происходит при т. кип. хлорного олова ( $114^{\circ}$ ), т. е. приблизительно при этой температуре в колбе появляется жидкость.



### 3. Иодирование тетраметилолова

В круглодонную колбу на 250—300 см<sup>3</sup>, соединенную с обратным холодильником, вносится 25 г предварительно перегнанного над натрием тетраметилолова, 0 см<sup>3</sup> абсолютного эфира и небольшими порциями добавляется 35,5 г хорошо высушенного иода, предварительно просушенного в эксикаторе над хлористым кальцием. После прибавления каждой порции иода реакционная масса подвергается перемешиванию до обесцвечивания. Введение иода протекает приблизительно в течение 15 минут, после чего реакционная масса подвергается кипячению около 2-х часов до обесцвечивания, хотя обычно полного обесцвечивания достигнуть не удается. С образовавшимся при реакции иодистым метилом отгоняется на кипящей водяной бане. Оставшаяся жидкость отфильтровывается от механических примесей и подвергается фракционировке под вакуумом. Полученное иодистое триметилолово перегоняется при 67—68° при 15 мм, при 166—168° при 722 мм. Ладенбург дает 170° при 760 мм. Выход этого триметилолова равен 96% теории.

### 4. Получение триметилэтилолова

Для получения триметилэтилолова реакция Гриньяра проводилась обычным методом. Взято 6 г магния, 50 см<sup>3</sup> абсолютного эфира, 28 г бромистого этила, иодистого триметилэтилолова. Получено триметилэтилолова 20 г, что соответствует 81% теории. Продукт имеет т. кип. 104—106° (при 722 мм); согласно теории 107—108° (при 760 мм).

Иодирование триметилэтилолова было проведено по методу, примененному при иодировании иодистого триметилолова. Выход иодистого диметилэтилолова оказался равен 95% теории.

Продукт имеет т. кип. 77—78° (при 11 мм) и 185—187° (при 718 мм).

$$d_{20}^{20} = 2,0264; n_D^{18} = 1,57052$$

Анализ <sup>15</sup> на иод

0,3808 г вещ.: 0,2921 г AgJ

0,3418 " " : 0,2617 " "

Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)J. Вычислено %: J 41,54

Найдено %: " 41,48; 41,42

Пропилирование иодистого диметилэтилолова велось аналогично этилированию иодистого триметилолова. Выход диметилэтил-н.-пропилолова равен 85% теории. Продукт имеет т. кип. 149—151°; по Попе 153° (762 мм). Удельный вес  $d_{20}^{20} = 1,2014$ .

### 5. Иодирование диметилэтил-н.-пропилолова

Иодирование было проведено по вышеописанному методу для иодистого пропилолова. Выход метилэтил-н.-пропилолова равен 95% теории.

Продукт кипит при 108—110° при 11 мм и при 226—230° при 720 мм, разлагаясь. Т. кип. этого вещества по Попе 270° при 760 мм.

$$d_{20}^{20} = 1,8182; n_D^{17} = 1,5548.$$

Анализы дали следующие результаты:

0,3063 г вещ.: 0,2154 AgJ

0,3135 г " : 0,2205 " "

SnC<sub>6</sub>H<sub>15</sub>J. Вычислено %: J 38,14

Найдено %: J 38,03; 37,95.

0,1929 г вещ.: 0,1514 г CO<sub>2</sub>; 0,0766 г H<sub>2</sub>O

SnC<sub>6</sub>H<sub>15</sub>J. Вычислено %: C 21,63; H 4,54

Найдено %: C 21,46; H 4,45

По методу Ladenburg'a, Ann. Sppl. 8, 71 (1872).



Действие левой серебряной соли сульфокамфорной кислоты на иодистое метил-этил-н.-пропилолово

7 г левой серебряной соли сульфокамфорной кислоты растворялось в 30 см<sup>3</sup> К теплому водному раствору соли прибавлялось 7 г иодистого метилэтил-илолова; при этом сразу выпадал осадок иодистого серебра. Фильтрат про- на оптическую деятельность, причем оказалось, что:

$$[\alpha]_D^{18} = -10,64^\circ; \text{ откуда } [M]_D^{18} = -46,49^\circ.$$

Таким образом видно, что водный раствор полученной лево-сульфокамфорной метил-этил-н.-пропилолова представлял собой рацемат и что оптическая дея- сть аниона  $C_{10}H_{15}OSO_3$  остается почти такой, какой была.

Для разделения рацемата на оптические антиподы были проделаны следующие

. Раствор выпаривался досуха. Сухой остаток взвешивался, растворялся до первоначального объема и определялось вращение.

. Раствор выпаривался до небольшого объема. Остаток подвергался медлен- истализации. Выпадающие кристаллы растворялись в воде и определялся вращения.

. Раствор был оставлен в вакуум-эксикаторе при давлении в 12—15 мм (предварительного выпаривания); при продолжительном стоянии имела место ная кристаллизация. Постепенно выпадающие кристаллы собирались отдель- орциями и в водном растворе определялось вращение каждой порции. Растворы исталлов подвергались в свою очередь дробной кристаллизации. Во всех аначенных случаях вращение оставалось почти неизменным, т. е.  $[M]_D^{18} = -46,6,5^\circ$ .

### Выводы

. Тетраметилолово может быть получено с хорошим выходом при помощи а Гриньяра, проведенной в особых условиях.

. Детально изучены условия иодирования некоторых тетраалкильных соеди- олова, при чем подтверждено, что при иодировании отщепляется всегда ме- н группа.

. Полученное соединение с асимметрическим атомом олова было подвергнуто дению на антиподы при помощи левой серебряной соли сульфокамфорной а, причем оказалось, что условия выделения правого изомера, примененные м, не пригодны для получения левого изомера.

. Вновь установлены физические константы для ряда алкильных соединений

поступило в Редакцию  
8 мая 1934 г.

Отв. редакторы: акад. А. Е. Фаворский и Д. И. Лещенко.

Техн. редактор А. В. Смирнова.

Т-Т-60. Тираж 3235 + 50 отд. отт. Сдано в набор 25/II-35 г. Подп. в печ. 25/III-35 г.  
бумаги 72 × 105. Авторск. лист. 10. Бум. лист. 4. Печ. зн. в бум. листе 140.000.  
Заказ № 321. Ленгортит № 8701. Выход в свет март 1935 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.



ОПЕЧАТКИ  
в журнале Общей химии, том IV  
Вып. 4

Ст. Ф. М. Шемякина

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
445	16 сверху	$\frac{v_3}{r_3} = \frac{v_2}{v_2}$	$\frac{r_2}{r_3} = \frac{v_3}{v_2}$
445	23 "	$v_2 - v_1 = \frac{1}{r_3 - r_4}$	$v_2 - v_1 = \frac{1}{r_3 - r_2}$
446	20 "	$\frac{(y + zi)(z - zi)}{t}$	$\frac{(y + zi)(y - zi)}{t}$
447	14 снизу	$v_{B/2}$	$v_B$
450	9 "	$M = \frac{AN}{Rv}$	$M = \frac{AN}{\lambda v}$
451	22 "	$r_{n+1} - r_n = \frac{\lambda}{2}$	$r_{n+1} - r_n = \frac{\lambda}{2}$

Ст. В. Швембергера и В. Гордона

К рис. 2 (стр. 532)

Кривая 1 — характеризует темп. режим хлорирования в присутствии	Al
" 2 —	BiCl <sub>3</sub>
" 3 —	Fe
" 4 —	SbCl <sub>3</sub>
" 5 —	AuCl <sub>3</sub>
" 6 —	Te
" 7 —	TiCl <sub>3</sub>
" 8 —	ZrCl <sub>4</sub>

К рис. 3 (стр. 533)

Кривая 1 — характеризует темп. режим реакции хлорирования в присутствии:	BeCl <sub>2</sub>
" 2 —	Sn;
" 3 —	As; Cr
" 4 —	NiCl <sub>2</sub>
" 5 —	PbCl <sub>2</sub>
" 6 —	S; N
	Sb
	U
	Hg
	F

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
536	19 сверху	Рис. 1	Рис. 2
545	5 "	Рис. 1	Рис. 2
549	2 "	Рис. 1	Рис. 2
549	10 "	CoCl <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub>

Вып. 6.

В статье Н. Д. Зелинского, Б. М. Михайлова и Ю. А. Арбузова  
"Термическое разложение циклогексановых углеводородов"

856	6 снизу	J. Phys. Chem.	J. Chem. Soc.
859	13 сверху	36,2 мол. %	35,3 мол. %
859	16 "	75,8°/о	79,9°/о
859	28 "	700°	750°
859	29 "	60,9°/о	56,4°/о
863	Таблица 3 5 столбец справа	Пропилен и углев.	Пропилен и бутилены
865	21 сверху	$n_D^{17}$ 0,4355	$n_D^{17}$ 1,4355
865	19 снизу	36,2 мол. %	35,3 мол. %

# ОПЕЧАТКИ

*errata*

UNIVERSITY OF ILLINOIS  
LIBRARY-CHEMISTRY

тр. Строка

*Напечатано*

*Следует читать*

Во фран-  
цузском со-  
держании  
статья 17

Electroconuctibilité

Electroconductibilité

19 Табл. 2

Система:  $\text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O} -$   
 $- \text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$

Система:  $\text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

35 в подписи к  
рис. 1

$\text{NaCl} - \text{NH}$

$\text{NaCl} - \text{NH}_3$

тр. Общей химии № 3





## ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОЙ ЗАКИСИ ОЛОВА

Д. Степанов и Ф. Маршак

Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва

В связи с распространением лужения из кислых растворов сульфата олова, ретает интерес вопрос об окислении сернокислой закиси олова, обуславливающая степень устойчивости электролита. Нами исследовано окисление закисного кислорода в зависимости от степени кислотности раствора, нейтральных и антиокислителей.

Реакцию окисления мы вели в из Дурановского стекла с пробкой, к которой приделан 3 крана (см. рисунок). Один для вливания реакционной смеси, другой соединялся с очищенной системой, ведущей к родной бомбе, третий соединял реакционную колбу посредством стеклянной спирали и капиллярной трубки с обыкновенной газовой бюреткой, окруженной холодильником для поддержания определенной температуры. Соединения отдельных частей прибора (приходящих в соприкосновение с реакционной жидкостью) посредством каучуковых трубок было избегать, так как каучук, как показали наши предварительные опыты, является катализатором, ускоряющим реакцию. Примененная нами каучуковая стеклянная спираль, опирающаяся на шлифы, хорошо держала, не пропуская газа не только при спокойном состоянии, но и при взбалтывании и при разных давлениях внутри и вне реакционной колбы. Атмосферное давление поддерживалось регулированием уровня воды в бюретке, соединенной каучуком с двумя сосудами, наполненными водой. Перед опытом прибор наполнялся кислородом, который предварительно в течение 15 час. пропускался через систему, после чего кран, ведущий к кислородной бомбе, закрывали. Через верхний край, снабженный небольшим расширением воронки, вводили 20 см<sup>3</sup> раствора SnSO<sub>4</sub>, каждый раз свеже-приготовленного, начинали встряхивание колбы. Начало реакции определялось по начинающемуся подъему жидкости в бюретке. Кислорода в газовой бюретке все время приводилось к атмосферному

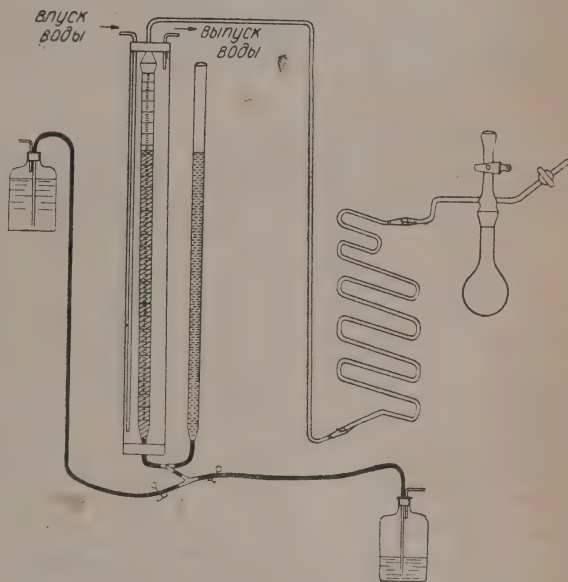


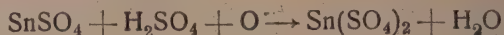
Рис. 1.

наполнением бюретки водой. При помощи секундомера отсчитывали в определенные промежутки времени поглощенное количество  $O_2$ . Температура термостата  $25^\circ$ .

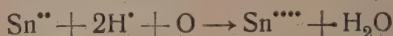
Концентрация  $Sn^{II}$  определялась титрованием 0,01н. раствором иода.

### Экспериментальные данные

Установив предварительно, что основная реакция



или



фактически проходит в течение 15—30 мин., а в некоторых случаях и быстрее мы определили константу скорости реакции в зависимости от концентрации серной кислоты. Константа скорости вычислялась по формуле, соответствующей реакции 1-го порядка:

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a - x_1}{a - x_2},$$

где  $a$  — общее количество кислорода, поглощенного к концу реакции, а  $x_n$  — количество кислорода, поглощенного за предшествующий отрезок времени.

Данные отдельных опытов представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Концентрация $H_2SO_4$			
0,5 н.		1,1 н.	2,16 н.
0,0288		0,042	0,0068 0,094 0,076
0,0397		0,0638	
0,050		0,0724	
0,057		0,1385	
0,082		0,073	
0,077		0,1114	0,078
0,082			
0,87			
Средние значения констант	0,082	0,099	0,078

Судя по этим данным, подтвержденным рядом опытов, константа не зависит от концентрации кислоты, в противоположность данным Юнга<sup>1</sup>, который при окислении хлористого олова наблюдал увеличение константы скорости реакции с увеличением концентрации  $HCl$ .

Некоторой особенностью в ходе окисления сульфата олова является то, что в начале опыта константа скорости в большинстве случаев растет и ведет себя как в реакциях ниже первого порядка (так называемого нулевого) и только через несколько минут устанавливается константа реакции 1-го порядка (данные, расположенные под чертой).

Одновременно нами наблюдалось было, что увеличение концентрации кислоты заметно задерживает окисление, (см. табл. 2).

Полученные данные вполне отчетливо выявляют сдвиг в пределах окисления акции, причем задерживающее влияние  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеет максимум при концентрации слоты, соответствующей 1,62—2 н. раствору.

ТАБЛИЦА 2

Концентрация в экв/л		Окисление в среднем в %	Примечание
$\text{SnSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$		
0,45	0,27	67,8	Плохо растворимый желтый осадок
0,45	0,54	61,5	Желтый осадок
0,45	1,1	33	Слабая муть
0,45	1,16	24	Прозрачный раствор
0,45	2,16	24	" "
0,45	2,7	28	" "

Исследование влияния нейтральных солей на примере  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$  в присутствии серной кислоты различных концентраций показало, что нейтральные соли нетного влияния на окисление не оказывают.

Приступая к выяснению влияния антиокислителей на скорость окисления, мы если в виду выделить те вещества, которые не только замедляют реакцию, но практически совершенно приостанавливают ее. В виду предполагавшихся, таким образом, длительных опытов, имевших в большей мере качественный характер, принялся более примитивный прибор.

В узкие цилиндры емкостью 50—60 см<sup>3</sup> вводили 30 см<sup>3</sup> раствора  $\text{SnSO}_4$ , тщательно замазав пробки, продували кислород в течение двух часов. После этого тот же день или на следующий, определялось действие антиокислителя. Было уверено большинство тех антиокислителей, которыми пользовались Юнг <sup>1</sup>, Биг-в <sup>2</sup>, Бредиг <sup>3</sup>, Мурё <sup>4</sup>, Дар <sup>5</sup>.

Для характеристики действия прибавленного катализатора мы приняли 2 критерия: результаты титрования реакционной жидкости до и после пропускания кислорода и внешний вид раствора. Так, если окисление под влиянием прибавки заживается, несмотря на пропускание кислорода, раствор сульфата остается прочным, но как только окисление начиналось, в растворе выпадал объемистый док плохо растворимых основных солей окисного олова, вначале белого, потом этого цвета.

Перечень добавок, не оказавших задерживающего влияния на окисление, дан в табл. 3.

Наблюдения над антиокислителями, практически не задерживавшими окисления, были прекращены после первых 3 дней. К следующей категории энергичных окислителей мы относим те, которые в наших опытах предупреждали окисление в течение более или менее длительного времени (табл. 4).

Характерно, что большинство из перечисленных в табл. 4 ароматических веществ практически совершенно приостановили окисление закисного олова. Некоторые задерживающее влияние оказывают также коллоиды: прибавка обычного столярного клея (табл. 4), а также гуммиарабика и желатины (табл. 3).

С некоторыми из перечисленных в последней группе веществ были проведены опыты определения минимальных количеств, при которых они еще способны задерживать окисление (табл. 5).

Наши наблюдения находятся в согласии с наблюдениями Мурё <sup>4</sup> над окислением акролеина, которое практически задерживалось в присутствии фенолов. Кроме того, в наших опытах выделяется действие морфия — производного изохинолина и веридина.



ТАБЛИЦА 3

Раствор  $\text{SnSO}_4 = \sim 0,25$  н.;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \sim 0,5$  н.

№ п/п	Прибавленное вещество	Количество антиокис- лителя в %	Окисление в %	Примечание
1	Атропин . . . . .	0,007	40	Выпадал объемистый осадок, желтого цвета
2	Гидростанин . . . . .	0,007	15	
3	Стрихнин . . . . .	следы	—	
4	Скополамин . . . . .	0,007	50	
5	Теобромин . . . . .	"	—	
6	Маннит . . . . .	"	80	
7	Виногр. сахар . . . . .	"	60	
8	Никотин технический . . . . .	"	30 *	
9	Никотин (Кальбаума) . . . . .	"	70	
10	" сульфат . . . . .	"	75	
11	Пиридин . . . . .	"	75	
12	Танин . . . . .	"	—	
13	Цианистый калий . . . . .	0,013	—	
14	Фтористый . . . . .	0,007	—	
15	Крахмал . . . . .	"	50	
16	Гуммиарабик . . . . .	0,05	30	
17	Желатина . . . . .	0,05	—	

ТАБЛИЦА 4

№ оп.	Вещество, служившее антиокислителем	Количество антиокис- лителя в %	Окисление через 20 дней в %	Примечание
1	Кодеин фосфорноокис- лый . . . . .	0,07	10	Выпал желтый осадок
2	Кофеин . . . . .	0,07	6	Слабая желтая муть
3	Морфий соляноокислый . . . . .	0,07	0	
4	Папаверин . . . . .	0,07	0	Желтая муть
5	Гидрохинон . . . . .	0,07		Слабая желтая муть
6	Гваякол . . . . .	0,07	0	"
7	Нафтол . . . . .	0,07		
8	Ванилин . . . . .	"	0	Прозрачно
9	Пирогаллол . . . . .	"	0	
10	Фенол . . . . .	"	0	
11	Клей . . . . .	0,05	10	Осадок
12	Крезол . . . . .	0,07	0	

\* Повидимому, не вполне очищенный никотин содержит примеси, которые несколько задерживают окисление.

ТАБЛИЦА 5

Вещество	Приблизит. содерж. его в растворе в %	Продолж. наблюдения	Окисление в %	Примечание
Крезол	0,001	1 час.	40	Появилась муть в растворе через 1/2 часа
"	0,004	1 "	25	
Фенол	0,001	1 "	45	Только через день появилась муть
"	0,004	4—5 дн.	0	
Морфий	0,001	4—5 "	0	Только через 4—5 дн. появилась на дне слабая муть
Пирогаллол	0,001	4—5 "	0	Совершенно прозрачно в течение 4—5 дн.
"	0,004	4—5 "	0	

## Выводы

Было исследовано окисление раствора сернокислрой закиси олова ( $\text{SnSO}_4$ ) кислородом в присутствии серной кислоты и установлено, что окисление проходит начело, а достигает определенного предела. С увеличением концентрации серной кислоты от 0,5 до 2 н. окисление падает с 66% (от первоначальной концентрации кисного олова) до 22—24%; при дальнейшем увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,7 н. окисление проходит на 28%. Константа скорости реакции во всех случаях начале растет, затем сохраняет постоянную величину, близкую к 0,08 независимо от концентраций кислоты. Таким образом, действие серной кислоты на окисление хлфата закиси олова обратно ускоряющему влиянию  $\text{HCl}$  при окислении  $\text{SnCl}_2$ , наблюденному Юнгом.

Нейтральные сернокислые соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ ) не оказывают влияния на окисление.

Установлен ряд антиокислителей, практически совершенно задерживающих окисление  $\text{SnSO}_4$ ; среди них выделяется действие ароматических соединений с фенольными группами и некоторых алкалоидов, например солянокислого морфия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jung, J. Am. Chem. Soc. **23**, 21.—2. Biglow, Z. phys. Ch. **26**, 493. 3. Bredig, **31**, 258. 4. Moureu, C. r. **175**, 127 (1922). 5. Dhar, Trans. of. the Faradey Soc. **XXIV** (1928); Z. ang. Ch. **144**, 289 (1925).

Поступило в Редакцию  
10 января 1934 г.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ  
НА АКТИВНОСТЬ УГЛЯ

## VI К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ТРЕГЕРА НА АДСОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ УГЛЯ

*Е. В. Алексеевский и Т. Г. Плаченев*

Лаборатория сорбционной техники ЛХТИ

Существует большое количество указаний<sup>1</sup> на увеличение каталитической активности контактных веществ при нанесении их на пористую индифферентную массу. Однако это увеличение каталитической активности катализаторов на трегер никогда не сопоставляли с увеличением сорбционной способности таких катализаторов. В случае же типичных адсорбентов, комбинированных с инертной массой носителя иногда наблюдали заметное изменение адсорбционных свойств. Так, например, хорошо известен случай образования весьма адсорбционно-активного угля при получении сподиума карбонизацией костей, когда роль инертного носителя играет минеральная составная часть кости. В патентной литературе существуют указания на возможность получения высокоактивных углей путем карбонизации различных органических продуктов: опилок, обрезков кожи и пр. с силикатами, карбонатами щелочноземельных металлов, глинами, пористыми горными породами, инфузорной землей и т. д.<sup>2</sup> Однако в этих работах нет указания, является активация результатом участия химических взаимодействий между веществом инертного носителя и карбонизируемым углеродистым материалом, или большая пористость и громадная внутренняя поверхность первого является основной причиной увеличения адсорбционной способности образующегося угля.

С целью определения влияния индифферентного высокопористого носителя было произведено настоящее исследование.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании работ одного из нас с формованным керамическим трегером применившим его для приготовления палладиевого<sup>3</sup> и платинового<sup>4</sup> катализатора а также работы Мюллера<sup>5</sup>, мы считали возможным увеличение активности угля путем диспергирования его пропиткой и карбонизацией в порах формованного кольца керамического трегера. Для этой цели мы готовили трегеры различной пористости, карбонизовали в них пропитываемое органическое вещество и производили сравнительное определение адсорбционной способности чистого трегера, чистого угля и угля, нанесенного на трегер.

Для изготовления трегеров мы пользовались способом, описанным в вышеупомянутой статье<sup>3</sup>. Наряду с кольцеобразными трегерами при этом нами были испытаны и шарообразные трегера. Последние готовились из массы, в состав которой входили: каолин 15%, диатомит 55%, часов-ярская глина 15%, уголь древесный 15%.

Пористость примененных кольцеобразных трегеров была 42 и 74%. Диаметр и высота колец 10 и 10 мм и 6 и 6 мм. Диаметр шарообразных трегеров 8 и 6 мм.



В качестве исходных органических соединений для пропитки трегеров мы пользовались сахарозой, крахмалом, контактом Петрова, альбумином и бычачьей овью.

При изготовлении сахарного угля пропитка производилась погружением трегера в водный раствор сахарозы с последующим выпариванием раствора до карбонизации. Пропитанный трегер отделялся от раствора, сушился и обугливался в большом фарфоровом тигле в электропечи при  $500^{\circ}$ . После отгонки летучих трегер охлаждался и затем активировался. Оставшийся от пропитки раствор сахара выпаривался, карбонизовался, и полученный уголь дробился и освобождался пыли отсеиванием.

Уголь из крахмала наносился на трегер пропиткой последнего водным раствором крахмала при нагревании, выпаривании досуха и карбонизацией всего сухого остатка малыми порциями в тигле при  $500^{\circ}$ . После обугливания трегер, содержащий включенный в порах уголь, отделялся от остальной массы угля.

Альбумин наносился на трегер пропиткой при  $40^{\circ}$  в течение 16 часов. Карбонизация производилась в тех же условиях, что и при крахмальном угле.

Пропитка трегера контактом Петрова производилась при комнатной температуре настаиванием в течение 24 часов с последующим нагреванием в течение часов на песчаной бане. После отделения от жидкости обугливание проводилось в тех же условиях, что и при сахарном угле.

Пропитка трегера кровью производилась при комнатной температуре в течение 24 часов. Обработка его в дальнейшем была такая же, как при крахмальном угле.

Таким путем было приготовлено 15 различных образцов угля на трегерах.

Активирование полученных углей на трегерах производилось нами затем в фарфоровой трубке, обогреваемой вертикальной электрической печью. Для этого уголь, чистый трегер и трегер с нанесенным углем распределялись в трубке отдельными слоями, трубка нагревалась в электропечи до температуры активации и в течение газов активаторов пропускалась струя азота или углекислого газа. Скорость газа активатора измерялось с помощью реометра. Сахарные угли активировались как в атмосфере азота, так и в атмосфере углекислого газа. При этом применялись кольцеобразные и шарикообразные трегера. Температура активации была  $800$  до  $850^{\circ}$ . Крахмальные угли активировались при  $800^{\circ}$ ; трегера — шарики кольца; атмосфера —  $\text{CO}_2$ . Альбуминовые угли активировались при  $750^{\circ}$ ; атмосфера —  $\text{CO}_2$ ; трегера — кольца. Уголь из контакта Петрова на шариках и на кольцах; газ-активатор —  $\text{CO}_2$ ; температура активации  $900^{\circ}$ . Кровяной уголь — на шариках и кольцах; температура активации —  $850^{\circ}$ , газ-активатор —  $\text{CO}_2$ .

Каждый образец полученного угля на трегере подвергался анализу для определения количества углерода, золы (трегера) и водорода. Количество угля определялось по разности в весе трегера с углем и зольностью, а также элементарным анализом сжиганием по Либиху.

Для анализа навески брались непосредственно после активирования, так как и последующем хранении активный уголь адсорбирует, на основании работ Бурри и Хюлета<sup>6</sup>, значительные количества кислорода, которые могут быть поглощены только при очень высокой температуре.

Зольность полученных углей определялась прокаливанием навесок угля в муфельной электропечи.

Расчет количества угля на трегере производился по формуле:

$$b = \frac{a \left[ 1 - \frac{x}{100} \right] - a'}{1 - \frac{y}{100} - \frac{x}{100}},$$

где  $a$  — вес трегера с углем до прокаливания,  $a'$  — то же после прокаливания,  $x$  — изменение в весе чистого трегера при прокаливании в процентах,  $y$  — зольность угля, наносимого на трегер в процентах,  $b$  — количество угля на трегере.

Для более точного определения угля на трегере проводилось контрольное определение с той навеской, которая употреблялась для измерения адсорбционной способности данного образца угля. Полученные результаты анализов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Исходный материал	Порист. трегера %	% угля на трегере
Сахар-кольца 10 мм . . . . .	42	6,09
" 6 " . . . . .	74	11,83
" шары 8 " . . . . .	74	9,51
" 6 " . . . . .	74	10,14
Крахмал-кольца 10 мм . . . . .	42	7,05
" 6 " . . . . .	74	10,18
" шары 8 " . . . . .	74	8,05
" 6 " . . . . .	74	8,85
Альбум.-кольца 10 " . . . . .	42	5,03
Конт. П. 10 " . . . . .	42	10,54
" 6 " . . . . .	74	12,76
" шары 8 " . . . . .	74	11,92
" 6 " . . . . .	74	11,28
Кровь-кольца 10 " . . . . .	42	9,98
" шары 8 " . . . . .	74	11,85

Для оценки сорбционной способности полученных препаратов активного угля по паровоздушной смеси была исследована адсорбция паров бензола в токе воздуха. Исследование производилось в приборе Дубинина при термостатированной адсорбционной трубке при 25°. Полученные при этом данные приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№ адсорбента	Уголь адс. % $C_6H_6$	Трегер с углем адс. % $C_6H_6$	Трегер без угля адс. % $C_6H_6$	Уголь на трегере адс. % $C_6H_6$	Конц паров $C_6H_6$ мг/л
1	15,51	2,82	0,12	27,69	72
2	23,45	5,90	0,13	61,69	22
3	25,45	5,06	0,12	57,65	24
4	21,66	5,20	0,22	48,16	23
5	13,18	2,68	0,14	26,54	22
6	12,22	2,98	0,12	31,43	22
7	12,16	2,86	0,13	30,98	22
8	10,91	2,59	0,16	28,83	22
9	2,68	0,67	0,12	14,19	22
10	17,29	3,98	0,13	42,98	72
11	19,23	4,43	0,16	45,04	72
12	19,10	4,14	0,18	41,82	72
13	16,41	4,22	0,13	43,27	72
14	27,21	4,24	0,14	38,16	28
15	23,41	4,37	0,16	48,06	28

На основании полученных результатов видно, что уголь на трегере обладает большей величиной статической активности, чем такой же уголь, полученный карбонизацией и активированием без трегера, независимо от природы исходного органического продукта, взятого для карбонизации, природы газа-активатора, пористости трегера. Одновременно ясно видно, что с увеличением пористости трегера адсорбционная способность угля возрастает.



Мы пытались приготовить трегер с увеличенным содержанием угля в нем, но исследование нам показало, что увеличение толщины слоя угля на поверхности трегера не привело к положительному результату, так как при данной пористости трегера соотношение активной модификации угля и трегера должно иметь некоторое предельное значение. Поэтому, изменяя соотношение количества угля/вес трегера в сторону увеличения за предельное соотношение, мы приблизимся к обыч-

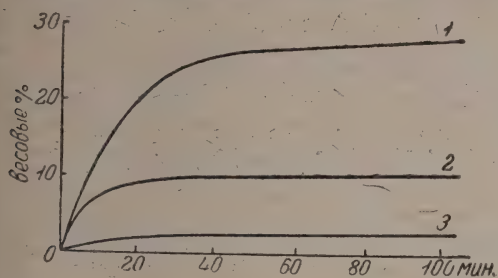


Рис. 1. Уголь из крахмала. Кинетика сорбции бензола.

1—Уг. на тр. № 7; 2—Уг. № 7 у; 3—Тр. с уг. № 7.

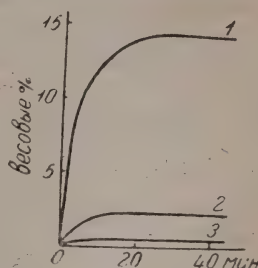


Рис. 2. Уголь из альбумина. Кинетика сорбции бензола.

1—Уг. на тр. № 9; 2—Уг. № 9 у; 3—Тр. с уг. № 9.

активному углю, и в лучшем случае трегер приобретет при этом роль минеральной добавки, т. е. ненужного баласта.

Идеальный трегер с углем должен иметь соотношение количества углерода, количество вещества трегера равным предельному заполнению пор карбонизируемым материалом. Он должен обладать равномерным распределением активной модификации углерода в плоскости и пространстве сферы трегера и иметь механическую прочность.

В виду того, что при определении статической емкости полученных нами адсорбентов необходимо контролировать процесс насыщения адсорбентов измерением через равные промежутки времени до состояния насыщения, для всех исследованных нами образцов мы имели возможность одновременно получить и кинетику насыщения.

На рис. 1—3 совершенно ясно наблюдается всегдашенная активность угля, нанесенного на трегер. Во всех случаях активность угля, полученного не на трегере, но в тех же самых условиях карбонизации и активирования, меньше. Нижняя кривая характеризует кинетику сорбции паров бензола углем с трегером, определяемую непосредственным взвешиванием.

В зависимости от природы исходного карбонизируемого материала активность полученного без трегера, или приближается к активности угля с трегером (рис. 1 и 2), или занимает промежуточное положение между активностями угля с трегером и чистого угля на трегере, и только в случае кровавого угля приближается к активности угля на трегере, рассчитанной на чистый уголь (рис. 3). Во всех случаях, за исключением угля из кольца с пористостью 42%, скорость сорбции на чистом угле значительно больше, чем на угле с трегером. Вследствие этого насыщение угля без трегера заканчивается раньше, чем на трегере. Это запаздывание в работе адсорбционных сил угля на трегере можно объяснить большой сложностью структуры его. В силу этого проникновение молекул адсорбтива к внутренней поверхности угля требует значительно большего промежутка времени.

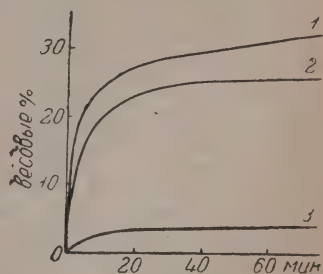


Рис. 3. Кровавый уголь. Кинетика сорбции бензола.

1—Уг. на тр. № 14; 2—Уг. № 14 у; 3—Тр. с уг. № 14.



## Выводы

1. Произведено сравнительное исследование адсорбционной способности парам бензола различных препаратов активного угля, полученных из сахара, крахмала, альбумина, контакта Петрова и бычьей крови на формованных керамических трегерах известной пористости.

2. Уголь, нанесенный на трегер, увеличивает свою адсорбционную емкость по сравнению с углем, приготовленным из того же первичного материала в тех условиях карбонизации и активирования.

3. При увеличении количества угля на трегере определенной пористости в предельной величины, адсорбционная емкость, отнесенная к чистому углю, уменьшается.

4. С увеличением пористости трегера адсорбционная емкость угля на трегере увеличивается.

5. Трегер с пористостью до 40% при нанесении на него угля не сообщает последнему достаточной адсорбционной активности.

6. Трегер с пористостью выше 70% при нанесении на него угля способен найти применение в технике приготовления активного в адсорбционном отношении угля на формованном трегере.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Райдил и Тейлор, Катализ в теории и практике. 2. Jaenicke, DRP 375307; DRP 375658; DRP 410410; англ. пат. 247241; 2356; 1409; 564; 1355—1356; 1287; амер. 1528370 3. Ж. П. Х. 2, 781 (1929). 4. Ж. П. Х. 3, 857 (1930). 5. Амер. пат. 352431. 6. J. Chem. Soc. 42, 1408 (1920). 7. Дубинин, Физ.-хим. основы сорбц. техники, 1932.

Поступило в Редакцию  
11 апреля 1934 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ ИЗ ТОКА ВОЗДУХА НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ГЕЛЯМИ

Е. В. Алексеевский и Ф. Ю. Рачинский

Лаборатория количественного анализа ЛХТИ

Высушивание воздуха и газов является широко распространенной операцией в лабораторной практике, так и в промышленности. Давно уже в доменном цехе применяют при дутье предварительную сушку воздуха, <sup>1</sup> так как при том содержании водяных паров в воздухе не выше 2 мг/л, производительность печной печи повышается на 10% и одновременно снижается расход угля на 10%. И вместо воздуха применяется кислородное дутье, то содержание влаги в кислороде значительно влияет на эффективность дутья, так как влага снижает температуру в зоне горения. При производстве твердой углекислоты необходимо тщательно высушивать газ, так как образующийся лед закупоривает трубопроводы <sup>2</sup>. В синтезе аммиака влага, присутствующая в реакционной смеси, вызывает отравление железного катализатора <sup>3</sup>. Отравающее действие влажности воздуха сильно проявляется и на работе пока единственного низкотемпературного катализатора, применяемого в специальных противогазах против окиси углерода, — „гопкалита“. Необходимость высушивания воздуха и различных газов в лабораторной практике только очевидна, что нет необходимости приводить многочисленные примеры практики аналитической и синтетической.

В промышленности высушивание воздуха и газов производится вымораживанием, компрессией и с помощью химических реагентов, поглощающих влагу. В лабораторной практике применяют исключительно реагенты — поглотители влаги. К ним относятся:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , обезвоженные соли кристаллизующиеся с водой ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и т. п.), и, наконец, в последнее время перхлорид бария и магния, концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , глицерин <sup>4</sup>, крезол и т. д.

Применение высушивающих реагентов основано на их гигроскопичности и способности образовывать гидраты и растворы. Во время сушки по мере накопления воды в высушивающем веществе большинство твердых поглотителей влаги набухает, течет и затромбовывает газопровод, а жидкие поглотители разбавляются, упругость пара над ними увеличивается и кроме того, например при серной кислоте, могут возникать процессы коррозии металлической аппаратуры.

Регенерация вышеупомянутых высушивающих веществ весьма нерентабельна, а часто усложняется практическими трудностями. Точно также нерентабельным является и сушка газов и воздуха методами компрессии и охлаждения <sup>5</sup>.

В последние годы в промышленности в качестве высушивающего вещества нашел применение силикагель <sup>6, 7, 8, 9, 10, 11</sup>.

Исследования сорбции водяных паров из газовых смесей, произведенные Берлем и Ганом <sup>11</sup>, Патриком, Окатовым <sup>12</sup> и др., дали возможность оценить силикагель как сорбент, работающий достаточно эффективно только в области больших концентраций водяного пара, в области насыщенного пара и весьма плохо работающий в области малых концентраций водяного пара.

Брайт с сотрудниками<sup>13</sup> изучали сравнительную высушивающую способность гидроксид алюминия (алюмогеля) с обычными высушивателями в статических условиях методом примененным Смисом<sup>14</sup> и Марденом и Эллиотом<sup>15</sup>, изучавшими высушивающую способность перхлоратов. Сравнивая скорости обезвоживания пятияводного кристаллогидрата купороса различными высушивателями и алюмогелем, полученным просушкой гидрата окиси алюминия при 100—120°, они пришли к заключению, что в статических условиях наилучшим высушивающим веществом является алюмогель.

Преимуществом неорганических гелей, применяемых в качестве высушивателя, наряду с достаточно большой величиной их сорбционной емкости по отношению к водяным парам, является их неизменяемость в механических свойствах при насыщении водяными парами и последующей регенерации термическим путем; благодаря этому при работе с ними в динамических условиях отпадает опасность разрыва газопроводов и растекания по аппаратуре. Кроме того, почти нейтральный характер большинства неорганических гелей дает возможность полностью устранить явления коррозии аппаратуры при насыщении их водой.

В настоящей работе ими была изучена сорбция водяных паров некоторыми неорганическими гелями в динамических условиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Динамическая активность сорбентов, при постоянных условиях работы (постоянные: скорость тока газа, содержащего пары сорбтива, сечение испытательной трубки с сорбентом, размер зерен и высота слоя сорбента) определяется количеством поглощенного вещества до момента появления следов сорбтива за слоем сорбента, до так называемого проскока. Регистрация момента проскока зависит от чувствительности применяющегося индикатора. Таким образом, время защитного действия слоя сорбента зависит от способа регистрации проскока или способа измерения нарастания концентрации сорбтива после проскока за слоем сорбента.

При сорбции паров воды весьма трудно найти подходящий индикатор обнаружения проскока. Существующие индикаторы, например нитрид магния, выделяющий с водяными парами аммиак или карбид кальция, выделяющий ацетилен, довольно чувствительны только для средних концентраций водяного пара; калиевая соль иодистосвинцовой кислоты, рекомендуемая микрохимиками, напротив, в высшей степени чувствительна даже для бесконечно малых концентраций водяного пара. Так как большинство высушивающих веществ дают некоторый проскок водяного пара уже с первого момента работы слоя высушивателя и для ряда сорбентов наблюдается постепенное нарастание концентрации проскакивающего водяного пара (например, при  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{KOH}$  и т. п.) или вначале наблюдается постоянная величина проскока до известной степени насыщения сорбента (например, при перхлоратах магния и бария,  $\text{CaO}$ , алюмогеле, силикагеле, феррогеле), то вышеуказанными индикаторами не совсем удобно пользоваться.

Уразовский и Сенюта<sup>16</sup> разработали метод, позволяющий производить измерение динамической активности сорбентов в тех случаях, когда для определения проскока не может быть применена подходящая аналитическая проба. Метод этот основан на весовом контроле четырех отдельных одинаковых слоев изучаемого сорбента в последовательно соединенных трубках, взвешиваемых через равные промежутки времени при пропускании через них постоянной струи воздуха или газа, содержащего постоянную концентрацию адсорбтива. О времени защитного действия судят по нарастанию привеса в отдельных трубках с сорбентом.

Полученные данные выражают графически, и с помощью формулы Шива производят расчет для вычисления коэффициента защитного действия и потерю времени защитного действия<sup>17</sup>.

Время защитного действия определяется из уравнения

$$\theta = kl - \tau,$$

где  $\theta$  — время защитного действия слоя, имеющего длину  $l$ ,  $k$  — коэффициент защитного действия,  $\tau$  — потеря времени защитного действия.



С помощью этого метода была произведена главная часть нашего исследования. Измерения производились в приборе Дубинина, Торопова и Чмута<sup>18</sup>. Исследованию были подвергнуты алюмогель А. Вильштеттера, алюмогель, рогель и смешанный гель, приготовленный из нефелина, силикагель Окатова (одского приготовления), безводный хлористый кальций (плавленный) Кальма.

При исследовании динамической активности в четыре последовательно соединенных трубки Патрика, диаметром в 2 см, помещалось по 2,5 см высотой исследуемого сорбента. Скорость тока воздуха 500 см на 1 см<sup>2</sup> поперечного сечения трубки Патрика. Концентрация водяного пара в воздухе устанавливалась путем соответствующего разбавления сухого воздуха влажным и аналитически определялась поглощением влаги из определенного объема этой смеси. Трубки с сорбентом и смеситель термостатировались при 16° в водяном термостате. Взвешивание трубок производилось каждые 10 минут при больших концентрациях и каждые 15 минут при малых концентрациях. Таким образом, при ра-

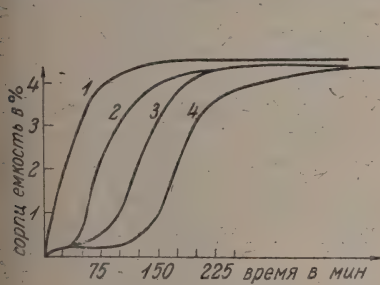


Рис. 1. Силикагель. Концентрация H<sub>2</sub>O 2,2 мг/л.  
1—1-ая трубка; 2—2-я трубка; 3—3-я трубка; 4—4-я трубка.

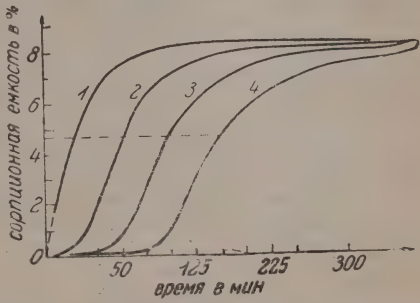


Рис. 2. Силикагель. Концентрация H<sub>2</sub>O 5,4 мг/л в 16°  
1—1-ая трубка; 2—2-я трубка; 3—3-я трубка; 4—4-я трубка.

с четырьмя последовательно соединенными трубками, при высоте слоя сорбента в каждой трубке по 2,5 см, первые три трубки начинают работать с проскоком в первые 10 минут при концентрации водяного пара в 2,2 мг/л.

ТАБЛИЦА 1

Динамическая активность силикагеля Окатова по водяным парам

Концентрация	2,2 мг/л	5,4 мг/л	7,6 мг/л	10 мг/л
Статическая емкость %	4,53	8,45	19,25	24,2
Динамическая емкость %	2,08	3,90	4,45	5,0
Время защитного действия в минутах:				
Слой в 2,5 см	35	27,5	20,0	20,0
" " 5,0 "	70	70	60	70
" " 7,5 "	120	110	108	115
" " 10,0 "	175	155	150	160
Козфф. защитн. действ. мин./мм.	2,04	1,75	1,70	1,82
Потеря времени защитного действия τ мин.	33	15	23	22,5

е картина наблюдается и при более высоких концентрациях. На рис. 1 и 2 видны кривые, характеризующие работу слоя силикагеля для концентраций 2,2 и 5,4 мг/л.

ТАБЛИЦА 2

Динамика процесса сорбции водяного пара на силикагеле. Концентрация 2,2 мг/л

Время от начала опыта в мин.	I трубка (навеска 4,6170 г) в г	II трубка (навеска 4,6338 г) в г	III трубка (навеска 4,6346 г) в г	IV трубка (навеска 4,6346 г) в г
10	0,0405	0,0058	0,0071	0,0057
20	0,0340	0,0024	0,0015	0,0000
40	0,0550	0,0050	0,0032	0,0000
60	0,0345	0,0356	0,0028	0,0020
80	0,0227	0,0546	0,0100	0,0030
100	0,0073	0,0390	0,0240	0,0015
120	0,0063	0,0230	0,0380	0,0045
140	0,0032	0,0153	0,0424	0,0150
160	0,0048	0,0067	0,0276	0,0345
180	0,0004	0,0078	0,0305	0,0763
220	0,0008	0,0040	0,0100	0,0392
320	0,0010	0,0045	0,0095	0,0250
380	0,0000	0,0005	0,0030	0,0030
400	0,0000	0,0000	0,0000	0,0060
450	0,0000	0,0000	0,0000	0,0030
475	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Общий привес	0,2105	0,2024	0,2096	0,2187

ТАБЛИЦА 3

Динамическая активность алюмогеля А по Вильштеттеру

Концентрация пара	2,2 мг/л	5,4 мг/л	7,6 мг/л	10 мг/л
Статическая активность %	6,42	9,0	11,8	15,06
Динамическая емкость %	3,70	5,0	5,4	6,8
Время защитного действия в минутах				
Слой в 2,5 см	75	—	40	40
"   5   "	165	115	105	90
"   7,5   "	285	203	150	140
"   10   "	375	290	220	210
Коэфф. защитн. действ. мин./мм	4,2	3,6	2,4	2,0
Потеря времени защитного действия в мин	30	65	20	10

Как можно видеть из приведенной табл. 3, как динамическая, так и статическая активности и время защитного действия для алюмогеля значительно превосходят таковые же силикагеля. Однако и при алюмогеле при малых концентрациях водяного пара, как можно видеть из табл. 4, сразу начинают работать все четыре слоя, и в первые же 10 минут наблюдается пропуск.

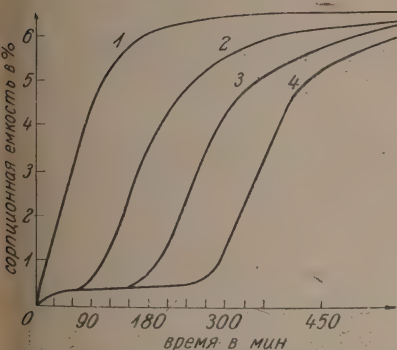
ТАБЛИЦА 4

Динамика сорбции водяного пара алюмогелем А Вильштеттера. Концентрация 2,2 мг/л

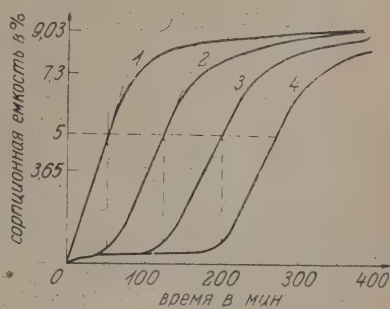
Время от начала опыта в мин.	I трубка (навеска 7,6075 г) в г	II трубка (навеска 6,8098 г) в г	III трубка (навеска 6,8154 г) в г	IV трубка (навеска 0,8175 г) в г	Общий привес в г
15	0,0586	0,0014	0,0014	0,0025	0,0639
20	0,0518	0,0030	0,0036	0,0070	0,0654
45	0,0526	0,0022	0,0028	0,0005	0,0581
60	0,0550	0,0038	0,0020	0,0020	0,0628
75	0,0504	0,0060	0,0014	0,0010	0,0588
90	0,0408	0,0135	0,0026	0,0015	0,0584
105	0,0368	0,0210	0,0024	0,0010	0,0612
120	0,0220	0,0280	0,0019	0,0010	0,0529
135	0,0176	0,0385	0,0010	0,0005	0,0576
165	0,0244	0,0822	0,0055	0,0010	0,1131
180	0,0090	0,0403	0,0103	0,0005	0,0525
195	0,0060	0,0353	0,0172	0,0000	0,0575
225	0,0070	0,0404	0,0600	0,0015	0,1028
255	0,0040	0,0222	0,1760	0,0046	0,1068
285	0,0044	0,0136	0,0754	0,0224	0,1158
345	0,4022	0,0170	0,0736	0,1308	0,2236
400	0,0088	0,0080	0,0330	0,1412	0,1910
450	0,0016	0,0050	0,0084	0,0390	0,0580
500	0,0000	0,0020	0,0046	0,0180	0,0246
550	0,0000	0,0000	—	—	—

На рис. 3 и 4 нанесены кривые динамики сорбции паров воды алюмогелем Вильштеттера при концентрациях 2,2 и 5,4 мг/л.

Как и в случае силикагеля, можно наблюдать минимальный проскок водяных паров через все 4 трубки, т. е. через работающий слой в 10 см, уже в первые

Рис. 3. Алюмогель. Концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  2,2 мг/л.

1—1-я трубка; 2—2-я трубка; 3—3-я трубка; 4—4-я трубка.

Рис. 4. Алюмогель. Концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  5,4 мг/л.

1—1-я трубка; 2—2-я трубка; 3—3-я трубка; 4—4-я трубка;

минут работы. Полное насыщение первой трубки было достигнуто только за 500 минут и не было достигнуто для всех четырех за 500 минут.

В табл. 5 приведены данные, полученные для динамики сорбции водяных паров феррогелем, полученным осаждением гидроокиси железа из 2 н. раствора серной соли окиси железа 25 % раствором аммиака при нагревании до 60°. Полученный таким образом феррогель затем активировался прогреванием при 200°.



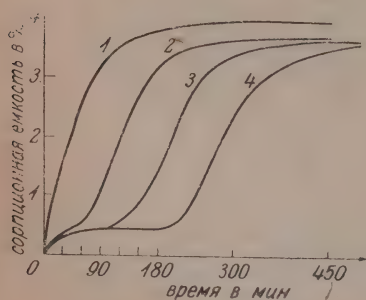
На рис. 5 приведены кривые динамики сорбции водяного пара феррогеля при концентрации 2,2 мг/л.

ТАБЛИЦА 5

Динамическая активность феррогеля

Концентрация пара мг/л . . . . .	2,2	5,4	7,6	10
Статич. активность % . . . . .	3,93	6,6	7,6	14,2
Динамич. активность % . . . . .	1,30	2,8	3,16	3,50
Время защитного действия в минутах				
Слой в 2,5 см . . . . .	25	20	20	20
"      5 " . . . . .	90	64	50	40
"      7,5 " . . . . .	180	110	90	75
"      10 " . . . . .	255	165	140	115
Коэффиц. защитн. действ. мин/мм	3,05	2,55	2	1,62
Потеря времени защитного действия τ мин. . . . .	50	45	50	45

При сравнении данных, полученных для феррогеля, с таковыми же для силикагеля и алюмогеля видно, что феррогель работает в динамических условиях хуже, чем алюмогель и силикагель.

Рис. 5. Fe-гель. Концентрация  $H_2O$  2,2 мг/л

1—1-я трубка; 2—2-я трубка; 3—3-я трубка; 4—4-я трубка.

наблюдалось отставание в насыщении всех последующих трубок от первой.

Такое несовпадение наших экспериментов по сорбции водяного пара гелями с экспериментами Уразовского и Сенюта по сорбции бензола углем объясняется следующими обстоятельствами.

Процесс сорбции паров воды гелями-сорбентами является не чисто адсорбционным процессом и, повидимому, сопровождается хемосорбцией, чем и вызывается слишком большая задержка во времени насыщения взятых слоев сорбентов. Те интервалы во время опытов, которые заставляют на время прекращать ток воздуха через работающий сорбент, чтобы произвести очередное контрольное взвешивание всех четырех работающих трубок, конечно вызывает заметное перераспределение сорбированной воды по толщине слоя в каждой трубке и в глубину зерен сорбента. Вследствие этого искажается несколько и картина динамики, так как в это время защитного действия, конечно, будет несколько больше, чем оно должно быть, если бы исследование производилось в непрерывном токе воздуха и работающий слой не получал бы времени на передышку.

Тем не менее кривые динамики сорбции, полученные нами по методу Уразовского и Сенюта, позволяют судить о работе адсорбентов и получать достаточно четные данные для суждения о возможном преимуществе того или иного геля.

Поэтому для окончательной оценки сорбционных свойств исследованных гелей водяным парам нами было проведено определение динамической активности по методу Блэмена, Сильвермена и Энгельдера<sup>19</sup>, основанному на том, что гипоксигемоглобин при отравлении парами воды снижает эффективность окисления окиси углерода.

ТАБЛИЦА 6

Динамическая активность различных гелей по водяным парам, определенная по методу Блэмена, Сильвермена и Энгельдера. Проскок устанавливался по снижению эффективности окисления окиси углерода на гипоксигемоглобине с 100% до 95%. Скорость тока газовой смеси 0,5 л/см<sup>2</sup>. Концентрация СО 1% по объему. Высота слоя сорбента 5 см

Концентрация пара мг/л	7,6	5,4	7,6	5,4
	Время защиты, действия в минутах		Динамическая емкость в %	
Алюмогель А Вильштеттера	75	90	5,25	4,75
Алюмогель из $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	85	105	5,50	5,0
Алюмогель из $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	80	95	5,0	4,8
Алюмогель из нефелина	40	55	6,3	6,0
$\text{CaCl}_2$ (Кальб) безводный	70	90	4,95	4,4
Силикагель Окатова	35	45	3,7	3,5
Силикагель, пропит. $\text{BaClO}_4$	75	90	7,65	6,90
Феррогель	25	30	1,4	1,2

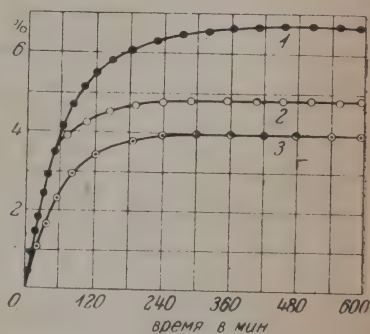
Для этой цели воздух с известной влажностью, содержащий 1% по объему окиси углерода, пропускался через адсорбционную трубку Патрика, содержащую слой поглотителя водяного пара. Трубка Патрика соединяется с другой такой же, содержащей большой слой, около 1 см, гипоксигемоглобина. Из этой трубки воздух пропускался через дрегеровский СО-измеритель. При изрождении проскока водяных паров резко работающий слой высушивающего вещества мечается значительное уменьшение эффективности окисления окиси углерода, что заметным образом отражается на показаниях термометра СО-измерителя.

В табл. 6 мы приводим данные по определению динамической активности ряда высушивающих веществ, исследованных нами по вышеописанному методу Блэмена, Сильвермена и Энгельдера.

Результаты исследования по методу Блэмена, Сильвермена и Энгельдера показывают, что алюмогель является наилучшим поглотителем водяных паров в области малых и средних концентраций. На рис. 6 приведены кривые динамики сорбции водяных паров алюмогелем, силикагелем и феррогелем.

Исследование статической активности изученных гелей в эксикаторе над серной кислотой соответствующей концентрации дало нам полное соответствие с динамическими данными, т. е. и в этом случае наиболее активным является преимущественно алюмогель в области малых и средних концентраций пара.

Из табл. 7 видно, что в области малых и средних концентраций алюмогель является прекрасным сорбентом для водяных паров, тогда как в области больших

Рис. 6. Концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  2,2 мг/л

1—Ал-гель; 2—Си-гель; 3—Фе-гель

ТАБЛИЦА 7

Статическая активность гелей при различных упругостях водяного пара

Упругость паров воды мм	0,1	0,4	0,8	3,1	9,5	12,8	Повыш. при смач.
в п р о ц е н т а х							
Силикагель Окатова . . . . .	0,52	0,69	1,74	5,34	47,3	64,3	2°0
Алюмогель Вильштеттера . . . . .	1,36	1,74	2,04	5,06	31,66	40,94	2°3
„ из $Al(NO_3)_3$ . . . . .	1,95	2,14	—	—	—	—	3°1
„ „ $Al_2(SO_4)_3$ . . . . .	1,92	2,15	—	—	—	—	3°0
„ „ нефелина . . . . .	1,5	2,0	—	—	—	—	2°1
$MnO_2$ активная . . . . .	0,75	1,03	2,07	3,31	13,22	26,4	1°3
Силикагель из $CH_3COOH$ и $Na_2SiO_3$ . . . . .	0,46	0,6	1,41	3,55	20,4	97,7	1°6

концентраций преимущество имеется на стороне силикагеля. Таким образом исследованных нами нескольких гелей наилучшими сорбционными свойствами отношению к водяным парам как в динамических, так и в статических условиях является алюмогель. Особенно пригоден алюмогель в качестве высушивающего средства при малых и средних концентрациях водяного пара. На сорбционную емкость алюмогеля оказывает большое влияние способ его получения. В зависимости от способа получения алюмогеля, что связано с изменением структуры получаемого геля, сорбционная способность различна. Это же наблюдается и для силикагеля.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кауш, Отбеливающие вещества. 1929 г. — 2. Митчелль, Ind. a. Eng. Chem. 2, 523 (1931). — 3. Эммен и Блэмер, J. Am. Chem. Soc. 52, 7, 2680 (1930). — 4. Марден и Эллиот, Ind. a. Eng. Chem. 2, 1 (1930). — 5. Ind. Chem. № 197 (1930). — 6. Круль, Ver. Dtsch. Ing. 70, 907 (1926). — 7. Фон Люде, Oester. Chem. Zeit. 33, 108 (1930). — 8. тагрен, La Revue d. Chem. ind. 40, 202 (1931). — 9. Руфф и Маутнер, Z. ang. C. 40, 428 (1927). — 10. Bull. The Silicagel Corporation. — 11. Берль и Урбан, Z. ang. C. 36, 57 (1923). — 12. Окатов, Адсорбция паров воды на силикагеле. Доклад на заседании ЛНИХО. — 13. Брайт, Ind. a. Eng. Chem. Analyt. Ed. 2, № 4 (1930). — 14. Смит, C. Analyst. 18, 2 (1929). — 15. Марден и Эллиот, J. Ind. Eng. Chem. 7, 320 (1915). — 16. Зовский и Сенюта, Укр. Хим. Журн. 7, № 4, 234 (1932). — 17. Дубинин, Физ. основы сорбционной техники. (1932). — 18. Дубинин, Торопов и Чмутов, Ж. 1 (1932). — 20. Блэмен, Сильвермени и Энгельдер, Ind. a. Eng. Chem. Analyt. E. 339 (1932).

Поступило в Редакцию  
11 апреля 1934 г.



# ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА СО СМЕШАННЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

З. Е. Косолапов

Топливная лаборатория Всесоюзного теплотехнического ин-та им. Дзержинского

Настоящая работа была предпринята с целью: 1) найти способ возможно строго определения дегидратирующей активности катализатора при разных температурах; 2) изучить влияние примесей окислов некоторых металлов к окиси алюминия на его гидратирующую способность.

Первая поставленная задача, как это видно будет из описания сконструированного нами прибора, решена, как нам кажется, вполне удовлетворительно. Это видно из того небольшого экспериментального материала, который нами накоплен при испытании взятых для изучения смешанных катализаторов.

Для решения второй задачи были взяты в качестве примесей к основному катализатору окиси алюминия, окислы кальция и железа.

Каталитические свойства и активность трех взятых нами окислов в чистом виде при дегидратации спирта при температуре 340° характеризуются табл. 1.

Окислы железа и ванадия являются, следовательно, по преимуществу дегидрирующими катализаторами.

Произведенные опыты показали, что взятые нами примеси к основному алюминиевому катализатору никакого влияния на направление реакции в сторону дегидрирования не оказали. Больше того, ни в одном случае нами не был обнаружен обратный процесс, хотя бы в том процентном соотношении с этиленом, какое приводится в табл. 1 для окиси алюминия. Между тем, конденсат после дегидратации спирта со смешанными катализаторами обнаруживал весьма значительное присутствие альдегидов. Следовательно, альдегидное превращение спирта следует в данном случае отнести не за счет отщепления водорода.

Данные газового анализа позволили нам сделать некоторые предположения о возможных направлениях реакции, которые требуют дальнейшего экспериментального доказательства.

Вычисленные на основании полученных экспериментальных данных энергии активации для испытанных катализаторов показали такое же несоответствие с активностью этих катализаторов, какое было обнаружено в работах Н. Д. Зелинского и А. А. Баландина<sup>2</sup> при изучении реакции дегидрирования с различными

ТАБЛИЦА 1<sup>1</sup>

Формула	$C_2H_4$ %	$H_2$ %	см <sup>3</sup> /мин
$Al_2O_3$	98,5	1,5	21
$Fe_2O_3$	14	86	32
$V_2O_3$	9	91	14

<sup>1</sup> Выдержка из таблицы: П. Сабатье, Катализ в органической химии, 174, 1932; см. также: Н. Д. Зелинский, Н. Д. Зелинский, Катализ в органической химии, 1932.

<sup>2</sup> Z. phys. Ch. 13, 19, 6, (451).

катализаторами. Несоответствие это выражается в том, что катализаторы, обладающие наибольшей энергией активации, обнаруживали себя как более активные, чем как согласно самому смыслу понятия „энергия активации“ картина должна быть обратная.

Объяснение этого явления найдено А. А. Баландиным<sup>1</sup> для каталитического дегидрирования, и заключается оно в том, что  $K_0$  и  $Q$  в уравнении Аррениуса

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

связаны равенством

$$\ln K_0 = aQ + b,$$

а следовательно, уравнение Аррениуса принимает вид:

$$K = f \cdot e^{-Q\left(\frac{1}{RT} - a\right)}$$

где  $f = e^b$ .

В тех случаях, когда  $a > \frac{1}{RT}$ , показатель степени при  $Q$  имеет положительное значение, а потому вместе с  $Q$  будет расти и  $K$ .

Полученный нами экспериментальный материал показал, что закономерность, обнаруженная А. А. Баландиным для каталитической дегидрогенизации, в той же степени может быть применена для наших опытов с дегидратирующими катализаторами.

#### Описание прибора и работа с ним

Прибор (рис. 1) состоит из 4 основных частей: 1) сифонной трубки, оканчивающейся капилляром; 2) электрической печи с вставленной в нее трубкой тугоплавкого стекла или кварца; 3) конденсационной системы и 4) мариотттового сосуда с уравнилельной трубкой.

Сосуд  $C$  вместе с уравнилельной трубкой  $P$  заполняют до начала опыта водой, а затем при открытом на атмосферу приборе устанавливают уравнилельную трубку таким образом, чтобы верхний конец отводной трубки приходился точно на уровне нижнего края длинной трубки, вставленной через пробку в сосуд  $C$ ; при этом избыток воды сливается через отводную трубку, а у нижнего края длинной трубки сосуда  $C$  остается висеть пузырек воздуха, который при малейшем положительном

изменении давления в системе вытесняется в бутылку и вытесняет соответствующий объем воды.

Подача спирта в трубку с катализатором производится через сифонную трубку  $b$ , снабженную водной трубкой, через которую вытесняется избыток спирта, подаваемого из капельной воронки  $O$ . Таким образом скорость подачи спирта при постоянном давлении в системе определяется только разностью уровней колен сифонной трубки и диаметром капилляра. Меняя одну из этих

ТАБЛИЦА 2

№ п/п	Время в минутах	Скорость выхода газа в 1 мин.	Отклонения %
1	3	145	+ 0,7
2	5	142	- 1,4
3	5	142	- 1,4
4	5	145	+ 0,7
5	5	145	+ 0,7
	Среднее арифм.	144	

или обе одновременно, можно произвольно менять скорость поступления спирта в трубку.

Конденсационная система состоит из 2 сосудов  $a^1$ ,  $a^2$  и холодильника  $X$ , охлаждаемых ледяной водой, и ловушек  $C^1$  и  $C^2$ , наполненных твердой углекислотой. Первые 2 ловушки необходимы для конденсации образующегося при дегидра-

<sup>1</sup> ibid.

та большего или меньшего количества (в зависимости от температуры) эфира, ем вторая ловушка является контрольной. В первых двух сосудах конденсируется, образующаяся в результате дегидратации, или неуспевший прореагировать т.

Первые два конденсационных сосуда  $\alpha^1$  и  $\alpha^2$  устроены таким образом, что конденсат можно отбирать в процессе опыта, не нарушая хода работы прибора. Этого закрывают кран  $K^1$ , кран  $K^3$  поворачивают так, чтобы нижний сосуд  $\alpha^2$  сообщался с воздухом, и, открыв кран  $K^2$ , сливают конденсат, а затем все краны ставят снова в исходное положение.

Манометр  $M$  служит для контроля давления в системе, которое на протяжении опыта должно оставаться постоянным. Когда давление в системе повышается

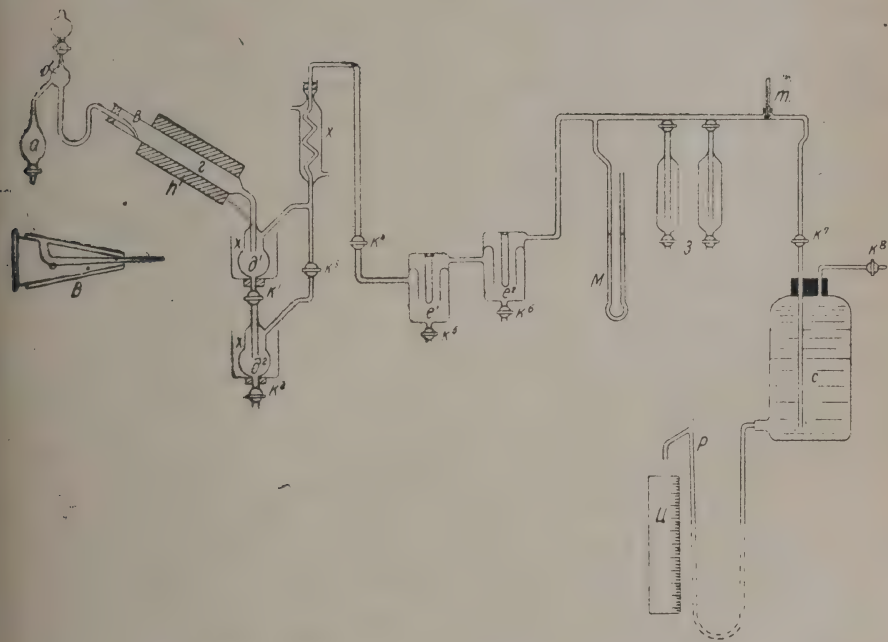


Рис. 1. Прибор для изучения дегидратационных свойств катализаторов.

а—сосуд для стекания избыточного спирта; б—сифонная трубка, подающая спирт в капилляр; г—стеклянная трубка; д¹ и д²—конденсационные трубки, охлажд. ледяной водой; х—холодильники; с¹ и с²—ловушки с твердой углекислотой; т—манометр; к¹—к⁶—краны, из них к⁵ и к⁶—двухходовые; т—термометр; с—сосуд для собирания газа; у—уравнительная трубка; в—капельная воронка; н—измерительный цилиндр; ц—электрическая печь; з—годовые пипетки.

ствие растущей скорости генерации газа с ростом температуры (при опытах постепенно повышающейся температурой), опусканием уравнительной трубки с анавливают первоначальное давление.

Газовые пипетки  $B$  с впаянными в них длинными трубками, попеременно включаются в систему, соединенные, как и сосуд  $G$ , с уравнительной трубкой, позволяя отбирать пробы газа при любых интервалах температур.

Температура опыта замеряется термопарой, горячий спай которой помещается в середине по длине заполненной катализатором части трубки.

Опыт с этим прибором проводится следующим образом:

Заполнив сосуд  $C$  водой и установив уравнительную трубку, закрывают кран  $K^3$  поворачивают так, чтобы вся находящаяся влево от него часть прибора оказалась с атмосферой. Затем включают в сеть электрическую печь. Скорость

и рост температуры по отдельным интервалам регулируют реостатом. Подача спирта начинается минут за 15 до начала опыта для того, чтобы ка-

татор, заключенный в трубку, насытился парами спирта. Опыт начинается с того



момента, когда краны  $K^3$ ,  $K^4$  и  $K^7$  устанавливаются в рабочее положение. Под водный конец уравнильной трубки подставляют измерительный цилиндр.

Получающийся при разложении спирта этилен (при дегидратации этилового спирта) или водород (так как одновременно с дегидратацией происходит в большей или меньшей степени дегидрирование спирта в зависимости от природы катализатора), проскакивая в сосуд  $C$ , вытесняет воду, количество которой замеряется мерительным цилиндром. По количеству вытекшей воды за данный промежуток времени в данном интервале температур можно судить о количестве генерируемого газа. Количество полученного газа, отнесенное к единице времени, показывает скорость генерации газа, а следовательно, и скорость дегидратации при данных условиях.

Температура газа перед поступлением его в склянку  $C$  замеряется термометром  $T$ .

Описанный прибор позволяет в течение одного опыта, продолжительность которого, как показывают нижеприводимые опыты, может быть доведена до 1 часа, получить кривую скорости дегидратации (по выходу газа) для различных интервалов температур. Для более низких температур, когда скорость реакции еще незначительна, желательно увеличить интервалы времени (замедлить скорость нагрева печи), чтобы уменьшить процентную ошибку наблюдений. Само собой разумеется, что с этим прибором можно вести опыт и при постоянной температуре, измеряя выходы газа в различные промежутки времени. В табл. 1 мы приводим данные по скорости выходов газа при дегидратации этилового спирта над окисью алюминия при 400° в отдельные промежутки времени, полученные нами в одном из опытов. Как видно, отклонения от средней арифметической составляют 0,7—1,4%. Условия, в которых проводились наши опыты, были мало благоприятны, и потому при более тщательной поставленной работе можно безусловно добиться и большей чувствительности работы прибора.

### Проведение и результаты опытов

1. Приготовление катализаторов. Окись алюминия была приготовлена следующим образом. 400 г нитрата алюминия было растворено в дистиллированной воде, отфильтровано от загрязнений и осаждено 25% раствором аммиака. После отстаивания и декантации раствора осадок был многократно промыт горячей водой с последующей каждой раз декантацией промывных вод до отсутствия реакции на  $\text{NO}_3^-$ . После окончательной промывки осадок вместе с остаточной водой упаривался до густой кашицы. Скатанные затем шарики просушивались в сушильном шкафу при 105—110° в течение нескольких часов.

Алюминиево-железный катализатор был приготовлен из 400 г азотнокислого алюминия и 8 г нитрата железа, которые были растворены вместе и затем осажжены аммиаком; дальнейшие операции были те же, что и для предыдущего катализатора.

Точно так же, как и предыдущий, был приготовлен алюминиево-кальциевый катализатор из водного раствора 400 г азотнокислого алюминия и 8 г азотнокислого кальция.

Для приготовления алюминиево-ванадиевого катализатора была применена аммонийно-ванадиевая соль. К гидрату окиси алюминия, полученному, как и в предыдущих катализаторах, из 400 г нитрата алюминия, после упаривания до густой кашицы было добавлено 2 г аммонийно-ванадиевой соли, растворенной в аммиаке. Полученная смесь упаривалась при перемешивании на водяной бане около 10 часов до образования густой кашицы, из которой были скатаны шарики. Предварительная просушка шариков производилась в сушильном шкафу.

2. Катализатор загружался в трубку из тугоплавкого стекла диаметром 12 мм. Длина загруженной части трубки составляла 27 см.

Загруженный в трубку катализатор просушивался перед опытом в токе воздуха при 300° до полного прекращения выделения воды.

№ оп.	Вес про-суш. при 300° ката-лизатора, загруженн. в трубку, г	Катали-затор	Выход газа (NTP) в см <sup>3</sup> /мин					Продолж. опыта в мин.
			286—300°	300—312°	312—322°	322—334°	334—344°	

1	17,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	5,3	12,7	24,0	34,7	92
2	4,7		4,7	8,4	14,1	22,8	37,4	80
1	21,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	4,0	10,6	12,7	23,5	73
2	3,5		3,5	6,9	9,96	15,7	22,2	103
1	1,6		1,6	3,2	6,3	12,4	23,8	69
2	2,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaO	2,6	6,3	9,4	16,8	28,3	64
3	3,4		3,4	6,7	9,4	15,7	26,4	54
1	19,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	3,9	7,4	13,4	20,8	74
2	2,1		2,1	3,7	7,4	16,2	24,4	75
3	2,9		2,9	5,4	7,9	10,3	18,4	65

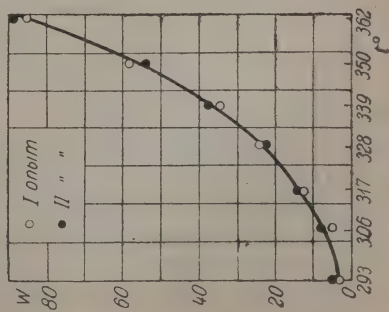


Рис. 2.

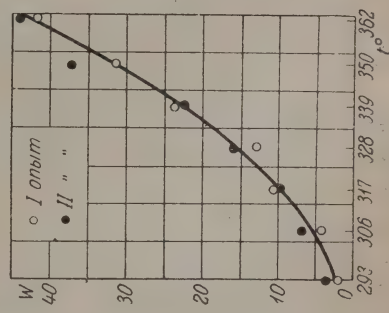


Рис. 3.

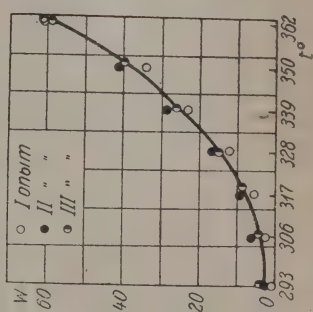


Рис. 4.

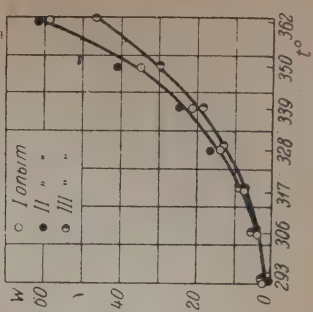


Рис. 5.

Для дегидратации брался спирт удельного веса  $d_4^{15}$  0,8029, что соответствовало 96,75% содержанию абсолютного спирта. Скорость подачи спирта во всех опытах составляла 0,344 г/мин, в переводе на абсолютный спирт это составляет 0,333 г/мин.

3. Результаты проведенных опытов сведены в табл. 3 и представлены в виде графиков на рис. 2, 3, 4 и 5.

На оси абсцисс отложены средние величины температурных интервалов, на оси ординат — приведенные к нормальным условиям объемы газа, отнесенные к одной минуте; иначе говоря, кривые отображают изменение скорости реакции дегидратации в зависимости от температуры.

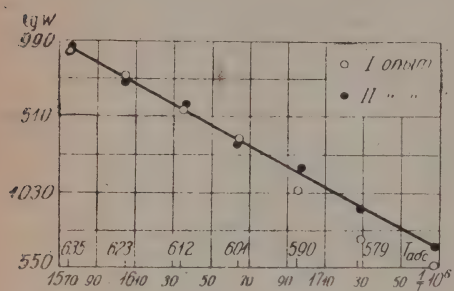


Рис. 6.

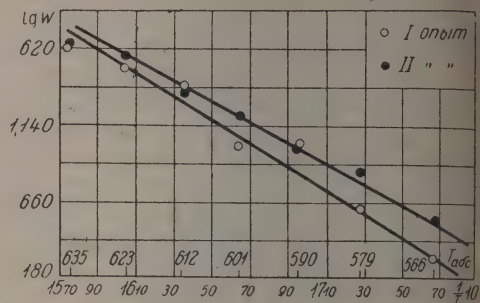


Рис. 7.

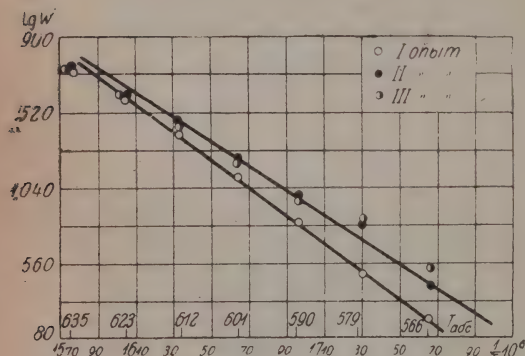


Рис. 8.

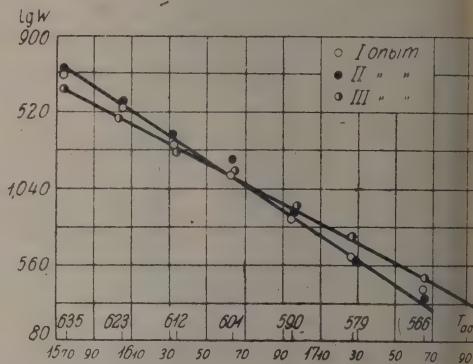


Рис. 9.

Во всех случаях попутно с образованием этилена шло образование эфира, количество которого падало с температурой. Однако полного прекращения образования эфира мы не наблюдали даже при 368°.

Представив данные опытов в графиках (рис. 6, 7, 8 и 9) и выразив логарифм скорости  $w$  выхода газа как функцию величины, обратной абсолютной температуры, мы получили, согласно уравнению Аррениуса

$$\lg w = \frac{Q}{RT} + C$$

простую линейную зависимость.

В этих диаграммах обращает на себя внимание тот факт, что для всех катализаторов кроме  $Al_2O_3$  тангенс угла наклона прямой, выражающей энергию активации реакции, меньше для второго опыта, чем для первого. Это объясняется, по нашему мнению, тем, что катализатор вначале высушивался, согласно литературным указаниям при 300°, но при первом же опыте он по ходу самого опыта просушивался до 368°, что, повидимому, изменяло реакционную способность катализатора (может быть



действие изменения его структуры после удаления воды) в сравнении с начальной. Кроме того такая просушка катализатора при более высокой температуре должна была увеличить его адсорбционные свойства, между тем, как известно, находящаяся на поверхности катализатора вода уменьшает его адсорбционные свойства. Поэтому величина энергии активации  $Q$  в гетерогенных реакциях для каталитической поверхности одного типа<sup>1</sup> меньше истинной  $Q'$  (той же реакции, но протекающей в гомогенной фазе) на величину адсорбции  $\lambda$ .

$$Q = Q' - \lambda.$$

Следовательно, с увеличением адсорбционной способности катализатора увеличивается и скорость реакции. Данные наших опытов вполне подтверждают это, как во всех без исключения случаях выходы газа второго опыта больше выходов соответствующих температур второго опыта. В третьем опыте с катализатором  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  ясно видно понижение скорости реакции, что следует отнести за счет изнашиваемости катализатора, которая от опыта к опыту будет расти.

4. Энергии активации, вычисленные из скоростей выхода газа в соответствующих интервалах, даны в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Энергии активации, найденные из скоростей выхода газа

Q при T°C	Катализаторы и № опытов						
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$		$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$		$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	
	2	1	2	1	2	1	3
93—362	30288						28660
106—350	30300	33240				35710	27789
128—350	29070					32299	
117—339	31740		29140	43240	35860	33625	27510
93—328				39460	35950		
106—339	31870			42820		35725	26160
117—328			29140	43340	37170		
93—339					35630		27572
117—350			29240			34270	29278
150—362							29300
93—350		33600	29060	39150			28550
$Q_{\text{ср.}}$	31088	33420	29145	41600	36150	34325	28380

$$\frac{Q_{\text{ср.}}}{\lg K_0} \cdot 10^{-3} \quad 2,46 \quad 2,57 \quad 2,46 \quad 2,68 \quad 2,58 \quad 2,57 \quad 2,46$$

Среднее 2,55

C	29,26	30,53	27,25	37,53	33,18	31,38	26,39
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Во втором снизу горизонтальном ряду вычислено отношение  $\frac{Q}{\lg K_0} \cdot 10^{-3}$ , которое, как видно, представляет довольно постоянную величину и равно 2,55. В нижнем ряду вычислены значения  $C$  из уравнения Аррениуса.

<sup>1</sup> А. А. Баландин. Ж. Р. Х. О. 61, 6, 911 (1929).

Нам казалось интересным сравнить наблюдаемые скорости выхода газа с вычисленными по найденным  $Q_{\text{ср.}}$  для отдельных катализаторов. Полученные данные представлены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Интервалы температур °C	Катализаторы и № опытов											
	$\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$		$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$				$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$			
	2		2		1		2		1		3	
	Выч.	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.	Набл.
286—300°	4,6	4,7	3,5	3,5	1,5	1,6	2,5	2,6	2,1	2,5	2,9	2,9
300—312°	8,6	8,4	6,2	6,9	3,5	3,2	5,2	6,3	4,2	3,9	5,2	5,4
312—322°	14,2	14,1	9,98	9,96	6,8	6,3	9,4	9,4	7,4	7,4	8,2	7,9
322—334°	23,1	22,8	15,7	15,7	13,5	12,4	16,6	16,8	12,7	13,4	12,8	10,3
334—344°	37,1	37,4	24,5	22,2	21,3	23,8	28,7	28,3	21,3	20,8	19,7	18,4
344—356°	58,3	54,1	37,4	37,5	[45,3]	39,1	[48,6]	41,5	35,2	35,0	29,8	29,8
356—368°	[93,9]	88	[58,6]	43,7	[85,7]	60	[84,5]	60,0	[65,5]	58,4	46,0	46,4

Несовпадающие с наблюдаемыми скорости взяты в скобки. Они падают главным образом на конечный наиболее высокий температурный интервал опытов. Это объясняется тем, что этот температурный интервал, как последний в опыте, не выдерживался во времени так строго, как предыдущие, и опыт прерывался, очевидно, несколько ранее, чем наступал момент перехода (по отклонению стрелки милливольтметра) к следующему температурному интервалу.

5. Зная количество абсолютного спирта, подаваемого в наших опытах в реакционную трубку в единицу времени, и количественный выход газа за это же время мы вычислили объемный процент выхода газа к теоретическому (из расчета на этилен) при полной дегидратации поступившего спирта. Отсюда было вычислено  $K_0$  в уравнении Аррениуса. Данные расчета представлены в табл. 6.

Предел колебаний  $K_0$  для испытанных нами катализаторов лежит между  $10^{14}$  и  $10^{15}$ . В последней графе даны значения отношения  $\frac{C}{\lg K_0}$ , которое в среднем равно 2,35, как это и должно быть, так как

$$\ln K_0 \approx C.$$

Такое совпадение вычисленного отношения с теоретическими в наших опытах особенно ценно, так как величина  $C$ , вычисленная по найденному  $Q_{\text{ср.}}$ , определена из экспериментально полученных скоростей выхода газа, а  $K_0$  из процентного выхода газа (вычисленного из скорости поступления спирта и его удельного веса) по уравнению (1), где  $Q$  входит в виде степени. Неправильно найденные  $Q$  для разных катализаторов нарушили бы требуемое теоретически постоянство отношения  $\frac{C}{\lg K_0}$ .

6. Сравнивая активность катализатора (по скоростям выхода газа, табл. 3 с найденными для них энергиями активации, мы наблюдаем несоответствие между ними, противоречащее смыслу понятия энергии активации. Как уже нами указывалось в начале статьи, объяснение, данное А. А. Баландиным для подобного же явления, наблюдаемого для дегидрирующих катализаторов, вполне оправдывается на испытанных нами катализаторах.

Требуемая уравнением (2) прямая линия в достаточной степени хорошо выражена на рис. 9.

Приняв  $b = 0$ , мы получаем

$$a = \frac{1}{2,55 \cdot 10^3 \cdot 0,4343} = 0,000903,$$

$K_0$ , найденные из процентов выхода газа (от регенерического количества при полной дегидратации всего спирта)

Катализатор	№ оп.	286—300°	300—312°	312—322°	322—334°	334—344°	344—356°	356—368°	$K_{0cp}$	$\frac{C}{\lg K_0}$
		$K_0$	$K_0$	$K_0$	$K_0$	$K_0$	$K_0$	$K_0$		
$Al_2O_3$	2	$3,13 \cdot 10^{12}$	$3,34 \cdot 10^{12}$	$3,68 \cdot 10^{12}$	$3,97 \cdot 10^{12}$	$3,28 \cdot 10^{12}$	$4,36 \cdot 10^{12}$	$4,77 \cdot 10^{12}$	$4,2 \cdot 10^{12}$	2,37
	1	$0,754 \cdot 10^{13}$	$0,871 \cdot 10^{13}$		$1,13 \cdot 10^{13}$	$1,37 \cdot 10^{13}$	$1,21 \cdot 10^{13}$	$1,05 \cdot 10^{13}$	$1,064 \cdot 10^{13}$	2,34
	2	$5,51 \cdot 10^{11}$	$6,67 \cdot 10^{11}$		$7,01 \cdot 10^{11}$	$6,86 \cdot 10^{11}$	$8,13 \cdot 10^{11}$	$6,54 \cdot 10^{11}$	$6,66 \cdot 10^{11}$	2,30
$Al_2O_3 + CaO$	1	$2,63 \cdot 10^{15}$	$2,63 \cdot 10^{15}$	$2,95 \cdot 10^{15}$	$3,38 \cdot 10^{15}$	$3,84 \cdot 10^{15}$	$3,81 \cdot 10^{15}$	$3,48 \cdot 10^{15}$	$3,28 \cdot 10^{15}$	2,42
	2	$7,5 \cdot 10^{13}$	$9,9 \cdot 10^{13}$	$9,1 \cdot 10^{13}$	$10,1 \cdot 10^{13}$	$10,8 \cdot 10^{13}$	$10,2 \cdot 10^{13}$	$9,4 \cdot 10^{13}$	$9,5 \cdot 10^{13}$	2,37
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	1	$1,85 \cdot 10^{13}$	$1,62 \cdot 10^{13}$	$1,94 \cdot 10^{13}$	$2,25 \cdot 10^{13}$	$2,26 \cdot 10^{13}$	$2,51 \cdot 10^{13}$	$2,70 \cdot 10^{13}$	$2,16 \cdot 10^{13}$	2,35
	3	$2,58 \cdot 10^{11}$	$2,99 \cdot 10^{11}$	$2,99 \cdot 10^{11}$	$2,69 \cdot 10^{11}$	$3,36 \cdot 10^{11}$	$3,86 \cdot 10^{11}$	$4,18 \cdot 10^{11}$	$3,23 \cdot 10^{11}$	2,29
								среднее		2,35

а так как значения  $\frac{1}{RT}$  в наших опытах колеблются между 0,000892 и 0,000795, то показатель при  $e$  в ур-нии (3) будет положительный.

7. При  $b=0$  ур-нение (3) преобразуется в уравнение вида.

$$\ln K = -Q \left( \frac{1}{RT} - a \right). \quad (5)$$

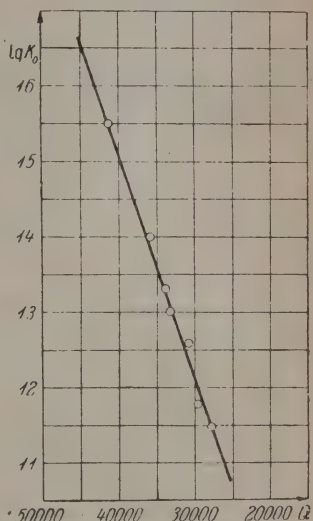


Рис. 10.

Сравним последнее ур-ние (5) с уравнением Аррениуса:

$$\ln K = -Q \cdot \frac{1}{RT} + C, \quad (6)$$

мы имеем:

$$-Q \left( \frac{1}{RT} - a \right) = -Q \cdot \frac{1}{RT} + C, \quad (7)$$

откуда

$$C = aQ \quad (8)$$

Рассчитав  $C$  по ур-нию (8), мы сравнили полученные величины с ранее найденными нами значениями  $C$  (табл. 4) из ур-ния (4) и сопоставили в табл. 7. Сходимость чисел вполне достаточная.

8. Итак значение  $B$  в ур-нии (2) как в наших опытах, так и работах А. А. Баландина равно нулю.



Напрашивается мысль, что такое совпадение результатов при двух различных каталитических реакциях не является случайным.

ТАБЛИЦА 7

Значения $C$							
Из уравнения (4)	29,26	30,53	27,25	37,53	33,18	31,38	26,39
Из уравнения (8)	28,07	30,18	26,32	37,56	32,64	30,96	25,63

Если это совпадение не случайно, то уравнение Аррениуса для типа каталитических гетерогенных реакций приобретает вид уравнения (5), а уравнение (2) преобразуется в

$$\ln K_0 = aQ \quad (9)$$

### О механизме реакции

Во всех проведенных нами опытах каждый раз отбирались по 2 пробы газа, средняя за весь опыт и при конечной температуре  $368^\circ$ .

Анализ каждой пробы газа проводился двумя методами: 1) методом фракционного сжигания, при котором после поглощения  $\text{CO}$  аммиачным раствором полухлопчатистой меди  $\text{H}_2$  сжигался над окисью меди, а парафиновые углеводороды над платиной, и 2) методом суммарного сжигания водорода с парафиновыми углеводородами. В первом случае расчет велся на  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ , во втором на  $\text{CH}_4$ . Кроме того, так как в газе содержался очень большой процент непредельных в виде этилена, то для облегчения анализа в целях его ускорения газ разбавлялся в бюретке отмеренным количеством воздуха. По определенному в смеси кислороду делался пересчет на безвоздушный газ. Результаты анализа даны в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

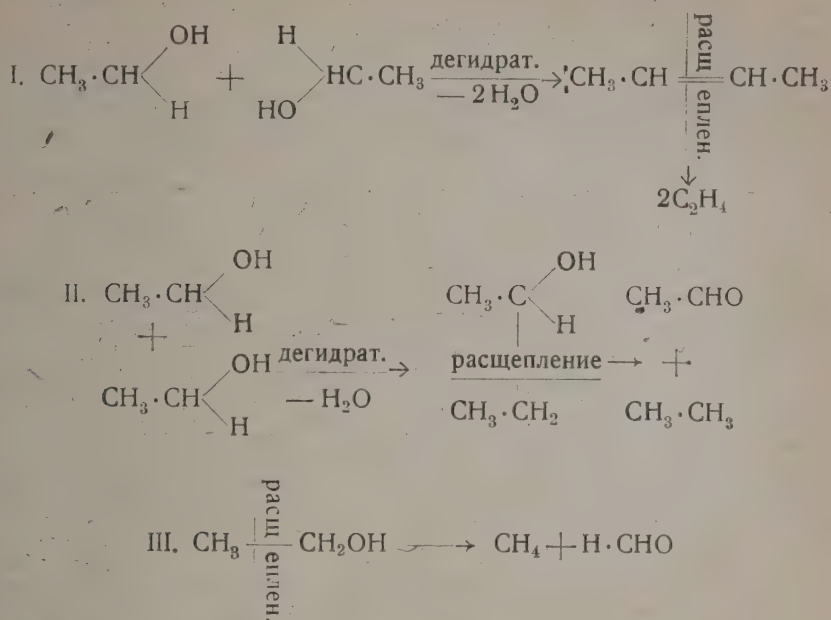
Катализаторы	$\text{CO}_2$ %	$\text{C}_m\text{H}_n$ %	$\text{CO}$ %	$\text{H}_2$ %	$\text{CH}_4$ %	$\text{C}_2\text{H}_6$ %	Сумма
	0,9	65,6	3,6	0,0		24,7	94,8
	0,98	73,24	2,6	0,0	2,97	21,34	101,1
	1,04	76,65	1,8	0,0	7,42	13,69	97,6
		77,78	3,92	0,0		20,17	101,87
	1,95	73,76	4,96	0,0	12		92,67
		97,1	4,72	0,0		2,20	104,12
	2,57	95,2	1,01	0,0		1,94	100,72

Хотя анализы проведены очень тщательно, полученные нами данные не претендуют на большую точность, так как на основании имеющегося у нас опыта мы твердо убеждены, что метод косвенного анализа мало применим к газам с богатым содержанием углеводородов; однако мы можем принять эти анализы как приближенную количественную и качественную характеристику.

Во всяком случае отсутствие водорода при одновременном присутствии  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  в наших опытах следует считать твердо установленным. Между тем, как было ранее отмечено, конденсат после реакции обладал очень резко выраженной реакцией на альдегиды.

Таким образом, альдегиды образовались не в процессе частичного дегидрирования спирта, а метанного и этанного расщепления.

Подобного рода расщепление могло пройти по следующим предполагаемым нами трем схемам:



Схемы эти требуют экспериментальной проверки. В частности для схем I и II следует исходить из соответствующих предполагаемых промежуточных соединений, а исходных продуктов каталитического превращения.

С другой стороны, можно сделать также и предположение такого рода. Так как железо и ванадий обладают при известных условиях гидрирующей способностью, то присутствие этана в газе может быть объяснено вторичной реакцией взаимодействия этилена и водорода, образующихся в процессе первичных одновременно протекающих реакций дегидратации и дегидрирования спирта. Для алюминио-кальциевого катализатора такое предположение, видимо, следует исключить, так как трудно ожидать, чтобы кальций обладал гидрирующей способностью.

В одной из последних работ О. Шмидта<sup>1</sup> по изучению гидрирующих свойств отдельных элементов в тонко распыленном состоянии, на основании литературных и собственных данных, автор относит кальций к гидрирующим катализаторам средней активности.

### Выводы

1. Дана конструкция прибора для изучения дегидратирующей активности катализаторов при разных температурах. За один опыт, продолжительность которого может быть не более 60—90 минут, можно получить картину активности катализатора в достаточно большом интервале температур (в наших опытах 286—360°).

Прибор этот вполне пригоден для изучения кинетики реакции, что подтверждается изложенным экспериментальным материалом.

2. Проведены опыты над каталитическим превращением этилового спирта со смешанными катализаторами.

3. Наблюдаемое несоответствие между активностью катализатора и энергией

<sup>1</sup> Z. phys. Ch. A. 209 (1933); реф. — Химич. реф. ж., 1 (1934).

активации (менее активным катализаторам соответствуют меньшие энергии активации) вполне объясняется применением видоизмененной формулы Аррениуса ви-

$$K = f e^{-Q\left(\frac{1}{RT} - a\right)} \quad (\text{где } f = e^b),$$

предложенной А. А. Баландиным для объяснения подобного же явления, наблюдаемого для каталитических реакций дегидрирования.

4. Так как множитель приведенной выше формулы как в наших опытах, так и в работах А. А. Баландина равен единице (так как  $b = 0$ ), то уравнение Аррениуса принимает вид

$$K = e^{-Q\left(\frac{1}{RT} - a\right)}$$

и

$$aQ = C.$$

Последнее равенство подтверждено нашими опытами.

5. На основании данных анализа газовых продуктов реакции (отсутствие при одновременном присутствии  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) мы построили предположительные схемы реакций, приводящие к каталитическому метановому и этановому расщеплению спирта, требующие экспериментального подтверждения.

Поступило в Редакцию  
27 мая 1934 г.



# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНООСНОВНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ МЕЖДУ ДВУМЯ СОПРИКАСАЮЩИМИСЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

Н. А. Колосовский, А. Бектуров и Ф. С. Куликов

Лаб-рия физ. химии Хим.-н. ин-та при Средне-Азиатском гос. ун-те

В предлагаемой работе описываются результаты исследований над распределением муравьиной и уксусной кислот между водой и нитробензолом (табл. 1—4), опиновой, масляной и изовалерьяновой кислот между водой и изобутиловым иртом (табл. 5—8 и 13—14) и изовалерьяновой кислоты между водой и тетраорметаном (табл. 9—10) и водой и бромистым этилом (табл. 11—12). Все изменения производились при 25° и концентрации кислот  $c_1$  и  $c_2$  в водном и в неводном слое выражены в грамм-эквивалентах на литр. Нечетные таблицы содержат посредственные результаты экспериментальных измерений, а четные таблицы — фры, интерполированные на равноотстоящие общие концентрации  $c_1 + c_2$ .

ТАБЛИЦА 1  
Система:  $\text{НСООН} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,1888	0,185	0,0038	48,7	9,9992	9,6828	0,3164	30,6
0,4992	0,489	0,01025	47,7	12,9658	12,2466	0,4942	24,8
0,9408	0,9215	0,0193	47,7	15,0381	14,2632	0,7749	18,4
1,256	1,230	0,026	47,3	18,7740	16,5942	2,1798	7,6
1,919	1,878	0,041	45,8	19,6887	16,5060	3,1827	5,2
2,5769	2,522	0,0549	45,9	19,8072	16,3296	3,4776	4,7
3,1941	3,1248	0,0693	45,1	19,903	14,918	4,985	2,99
4,7492	4,6384	0,1108	41,9	19,9622	13,608	6,3542	2,14
6,145	5,991	0,1539	38,9				

ТАБЛИЦА 2  
Система:  $\text{НСООН} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,2	0,19598	0,00402	48,7	9	8,734	0,266	32,8
0,4	0,3919	0,0081	48,4	10	9,685	0,317	30,6
0,6	0,5874	0,0122	48,1	11	10,627	0,373	28,5
0,8	0,7836	0,0164	47,8	12	11,560	0,440	26,3
1	0,9794	0,0206	47,6	13	12,480	0,520	24,0
2	1,9576	0,0424	46,2	14	13,367	0,633	21,1
3	2,9345	0,0655	44,8	15	14,223	0,777	18,3
4	3,9099	0,0901	43,4	16	15,024	0,976	15,4
5	4,8820	0,1180	41,4	17	15,75	1,25	12,6
6	5,8515	0,1485	39,4	18	16,33	1,67	9,8
7	6,817	0,183	37,2	19	16,63	2,37	7,0
8	7,778	0,222	35,0	20	13,33	6,67	2,0

ТАБЛИЦА 3

Система:  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$c_1$
0,1855	0,178	0,0075	23,7	5,557	4,846	0,711	6,8
0,5398	0,515	0,0248	20,8	6,119	5,314	0,805	6,6
0,8888	0,842	0,0468	18,0	8,183	6,953	1,230	5,6
1,4596	1,366	0,0936	14,6	9,462	7,881	1,581	4,9
1,815	1,684	0,131	12,85	10,442	8,534	1,908	4,4
2,199	2,021	0,178	11,35	11,847	9,337	2,510	3,7
2,648	2,414	0,234	10,32	12,499	9,638	2,861	3,3
3,309	3,031	0,327	9,27	13,178	9,990	3,188	3,1
3,910	3,480	0,430	8,09	13,579	9,889	3,690	2,6
4,659	4,116	0,543	7,58	14,583	9,488	5,095	1,8
4,789	4,228	0,561	7,54				

ТАБЛИЦА 4

Система:  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$c_1$
0	0	0	$\infty$	6	5,214	0,786	6,6
0,2	0,19187	0,00813	23,6	7	6,014	0,986	6,1
0,4	0,3825	0,0175	21,9	8	6,811	1,189	5,7
0,6	0,5717	0,0283	20,2	9	7,555	1,445	5,2
0,8	0,7592	0,0408	18,6	10	8,246	1,754	4,7
1	0,9454	0,0546	17,3	11	8,864	2,136	4,1
1,5	1,4026	0,0974	14,4	12	9,397	2,603	3,6
2	1,847	0,153	12,1	13	9,766	3,234	3,0
3	2,717	0,283	9,6	14	9,732	4,268	2,2
4	3,565	0,435	8,2	15	9,0	6,0	1,5
5	4,398	0,602	7,3				

ТАБЛИЦА 5

Система:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$c_1$
0,0854	0,0261	0,0593	0,440	0,8895	0,2253	0,6642	0,3
0,0997	0,0285	0,0712	0,401	1,2928	0,3321	0,9607	0,3
0,1057	0,0261	0,0796	0,328	2,1473	0,5811	1,5662	0,2
0,1976	0,0474	0,1502	0,316	2,8109	0,7828	2,0281	0,3
0,2648	0,0632	0,2016	0,314	3,3811	0,9607	2,4194	0,3
0,3123	0,0751	0,2372	0,317	4,3052	1,3165	2,9887	0,1
0,4546	0,1107	0,3439	0,322	4,8853	1,5774	3,3089	0,7
0,6236	0,1780	0,5456	0,326	5,5148	1,9687	3,5461	0,5

ТАБЛИЦА 6

Система:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 

$+c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	1	0,251	0,749	0,335
0,1	0,0265	0,0735	0,36	2	0,533	1,467	0,363
0,2	0,0479	0,1521	0,315	3	0,845	2,155	0,392
0,4	0,0965	0,3035	0,318	4	1,203	2,797	0,430
0,6	0,1468	0,4532	0,324	5	1,640	3,360	0,488
0,8	0,1985	0,6015	0,330	5,5	1,933	3,567	0,542

ТАБЛИЦА 7

Система:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 

$+c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,272	0,0032	0,024	0,133	1,720	0,214	1,506	0,142
0,661	0,0071	0,059	0,120	2,414	0,314	2,100	0,150
1,1574	0,0154	0,142	0,108	3,570	0,498	3,072	0,162
2,2689	0,0259	0,243	0,107	4,364	0,640	3,724	0,172
3,8239	0,0889	0,735	0,121	5,645	0,877	4,768	0,184
6,0005	0,1125	0,887	0,128				

ТАБЛИЦА 8

Система:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 

$+c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,02	0,00246	0,01754	0,140	0,8	0,0864	0,7136	0,121
0,04	0,00448	0,03552	0,126	1	0,1135	0,8865	0,128
0,06	0,00643	0,05357	0,120	2	0,255	1,745	0,146
0,08	0,00838	0,07162	0,117	3	0,405	2,595	0,156
0,1	0,0102	0,0898	0,114	4	0,569	3,431	0,166
0,2	0,0193	0,1807	0,107	5	0,756	4,244	0,178
0,4	0,0390	0,3610	0,108	5,7	0,886	4,814	0,184
0,6	0,0614	0,5386	0,114				



ТАБЛИЦА 9

Система:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
Вода образует верхний слой				0,9867	0,0907	0,896	0,101
0,00372	0,00250	0,00122	2,05	1,512	0,117	1,395	0,084
0,00883	0,00499	0,00384	1,30	2,558	0,168	2,390	0,070
0,02002	0,00898	0,01104	0,813	3,492	0,204	3,288	0,062
0,0313	0,0140	0,0273	0,513	4,818	0,253	4,565	0,055
0,0763	0,0223	0,0540	0,413	6,746	0,347	6,399	0,054
0,1373	0,0297	0,1076	0,276	Вода образует нижний слой			
0,2159	0,0384	0,1775	0,216	7,358	0,412	6,946	0,059
0,3929	0,0529	0,340	0,156	7,538	0,428	7,100	0,060
0,6555	0,0735	0,582	0,126				

ТАБЛИЦА 10

Система:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
Вода образует верхний слой				0,6	0,069	0,531	0,13
0	0	0	$\infty$	0,8	0,081	0,719	0,113
0,003	0,00205	0,00095	2,16	1	0,091	0,909	0,10
0,005	0,00325	0,00175	1,86	2	0,143	1,857	0,077
0,01	0,00556	0,00444	1,25	3	0,18	2,82	0,064
0,02	0,00897	0,01103	0,813	4	0,21	3,79	0,055
0,04	0,01323	0,02677	0,494	5	0,26	4,74	0,053
0,06	0,01859	0,04141	0,449	6	0,31	5,69	0,054
0,08	0,02245	0,05755	0,39	Вода образует нижний слой			
0,1	0,026	0,074	0,35	7	0,39	6,61	0,051
0,2	0,039	0,161	0,24	8	0,45	7,55	0,061
0,4	0,0537	0,3463	0,155				

ТАБЛИЦА 11

Система:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,0816	0,0276	0,0540	0,51	1,3742	0,1004	1,2738	0,078
0,1481	0,0351	0,1130	0,31	1,9879	0,1242	1,8637	0,067
0,1801	0,0326	0,1475	0,22	3,3302	0,1801	3,1501	0,057
0,7072	0,0879	0,6193	0,14	3,7211	0,2071	3,5140	0,059
0,8145	0,0866	0,7279	0,119	5,3150	0,2887	5,0263	0,057
1,0734	0,0857	0,9877	0,087	6,0554	0,2887	5,7667	0,050

ТАБЛИЦА 12

Система:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0	0	0	$\infty$	1	0,089	0,911	0,098
0,075	0,026	0,049	0,53	1,5	0,105	1,395	0,075
0,1	0,031	0,069	0,45	2	0,126	1,874	0,067
0,2	0,040	0,160	0,25	3	0,178	2,822	0,063
0,4	0,061	0,339	0,18	4	0,223	3,777	0,059
0,6	0,074	0,526	0,14	5	0,256	4,744	0,054
0,8	0,083	0,717	0,116	6	0,286	5,714	0,050

ТАБЛИЦА 13

Система:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,0216	0,0016	0,020	0,080	1,4998	0,1008	1,399	0,072
0,0560	0,0040	0,052	0,077	2,296	0,166	2,130	0,078
0,4347	0,0197	0,415	0,0475	3,225	0,213	3,012	0,071
0,5577	0,0237	0,534	0,044	4,139	0,273	3,866	0,071
0,7429	0,039	0,712	0,043	4,862	0,308	4,554	0,068
0,9285	0,0395	0,889	0,044	6,416	0,379	6,037	0,063
0,0593	0,0513	1,008	0,051				

ТАБЛИЦА 14

Система:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 

$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$c_1 + c_2$	$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,02	0,00148	0,01852	0,080	1,5	0,100	1,400	0,072
0,06	0,00424	0,05576	0,076	2	0,145	1,855	0,078
0,1	0,0067	0,0933	0,072	2,5	0,177	2,323	0,076
0,2	0,0119	0,1881	0,063	3	0,204	2,796	0,073
0,4	0,0190	0,3810	0,050	4	0,265	3,735	0,071
0,6	0,0253	0,5747	0,044	5	0,316	4,684	0,0675
0,8	0,033	0,767	0,043	6	0,361	5,639	0,064
1	0,045	0,955	0,047	6,5	0,385	6,115	0,063

ТАБЛИЦА 15  
Распределение муравьиной кислоты

I фаза	II фаза	Сноски	I фаза	II фаза	Сноски
Вода	бензол	39, 30, 21, 22, 9	Вода	метилэтилкетон норм.	3
"	толуол	22, 34.	"	бутиловый спирт,	3
"	ксилол	22,	"	втор. бутиловый спирт	3
"	хлороформ	51, 49,	"	норм. амиловый спирт	3
"	тетрахлорметан	22,	"	трет. амиловый спирт	3
"	бромформ	22,	"	керосин	22
"	этиловый эфир	20, 12, 47, 52,	"	хлопковое масло	22
"	изопропил. эфир	19, 46, 49, 4, 3	"	ацетон	53
"	сероуглерод	3	Глицерин	толуол	35
"		22	Водные рас- творы		
"	нитробензол	33	"	этиловый эфир	5, 4
"	анилин	3			

ТАБЛИЦА 16  
Распределение уксусной кислоты

I фаза	II фаза	Сноски	I фаза	II фаза	Сноски
Вода	бензол	43, 36, 23, 18, 39, 30, 50, 10, 56, 49, 9	Вода	трет. амилов. спирт	3
"	толуол	26, 50, 56, 51, 59, 34	"	крезол	57
"	ортоксилол	26, 50	"	бензальдегид	56
"	метаксилол	26, 50	"	метилэтилкетон	3
"	параксилол	26, 50	"	петролейный эфир	56
"	циклогексан	57	"	бензин	59
"	тетрагидронафта- лин	29	"	керосин	22
"	декагидронафталин	29	"	оливковое масло	8
"	хлороформ	48, 14, 13, 28, 50, 16, 56, 51, 49, 59	"	хлопковое масло	22
"	тетрахлорметан	27, 50, 56, 51	"	коллодий	44
"	бромформ	28, 50, 51	"	CS <sub>2</sub> + CCl <sub>4</sub>	27
"	сероуглерод	27, 50, 56	Глицерин	ацетон	53
"			Водные раство- ры глицерина	хлороформ	28
"	этиловый эфир	6, 7, 17, 15, 43, 20, 23, 24, 41, 40, 31, 46, 38, 56, 52, 49, 45, 3	Водные рас- творы сахаров	этиловый эфир	32
"	изопропилов. эфир	58, 3	Водные рас- творы электро- литов	амиловый спирт	55
"	уксусноэтиловый эфир	56	"	этиловый эфир	7, 24, 40, 31, 38, 3
"	нитробензол	56, 33	"	бензол	18, 42
"	анилин	2, 3	"	толуол	35
"	ортотолуидин	1	"	хлороформ	48, 14, 1
"	норм. бутиловый спирт	3	"	керосин	11
"	втор. бутиловый спирт	3	"	амиловый спирт	55
"	амиловый спирт	26, 50, 56, 54 45, 60, 3	"	коллодий	44
"			сплавленные соли	этиловый эфир	41



В табл. 15 и 16 приводится сводка литературы по распределению муравьиной и уксусной кислот. Что же касается пропионовой, масляной и изовалерьяновой кислот, то соответствующие литературные сводки были уже даны в наших вух ранее опубликованных работах.

Настоящей статьей заканчивается первая серия работ по распределению предельных одноосновных жирных кислот. В общем нами изучено до сих пор следующее число систем:

С муравьиной кислотой . . . . .	3 системы
„ уксусной „ . . . . .	4 „
„ пропионовой „ . . . . .	11 „
„ масляной „ . . . . .	6 „
„ изомасляной „ . . . . .	4 „
„ изовалерьяновой „ . . . . .	9 „

## ЛИТЕРАТУРА

1. Angelescu E., Bull. Soc. chim. România, 7, 72 (1925).
2. Angelescu E. et Iotzoc, Bull. Soc. chim. România, 7, 11 (1925); Landolt Tabellen, Ergband 1, 297 (1927).
3. Archibald R. C., J. Amer. Chem. Soc. 54, 3178 (1932).
4. Auerbach T. und Zegin H., Zts. phys. Ch. 103, 200 (1923); Tables annuelles, 5, 1009—1010; Landolt Tabellen, Ergband 1, 297 (1927).
5. Beck K., Arbeit. Gesundh. 57, 24 (1906).
6. Berthelot M. et ungfleisch, Bull. Soc. chim. (2), 13, 303 (1870); Ann. Chim. (4), 26, 396 (1872).
7. Berthelot M. et de Saint-Martin Ann. Chim. (4), 26, 439 (1872).
8. Bodansky M. and Leigs A. V., J. Phys. Chem. 36, 814 (1932).
9. Brown F. C. and Bury C. R., J. Chem. Soc., 123, 2430 (1923); Tables annuelles, 6, 951; Landolt Tabellen, Ergband 1, 297 (1927).
10. Bubanovič F., Meddelanden från K. Vetenskapakademiens, Nobelinstitut, 2, n° 33, 1—30 (1913); Tables annuelles, 4, 824.
11. Crowell R. D., J. Amer. Chem. Soc. 40, 453 (1918); Tables annuelles, 5, 1011.
12. Dakin, Janney and Wakeman, J., Biol. Chem. 14, 341 (1913).
13. Dawson H. M., J. Chem. Soc., 81, 521 (1902).
14. Dawson and Grant, J. Chem. Soc. 81, 512 (1902).
15. Denigès, Thèse de doctorat en médecine. Bordeaux, 884.
16. Dubrisay, C. R. 154, 431 (1912); Tables annuelles, 3, 343.
17. Ewald, Virhows Arch. Pathol., Anatom. und Physiologie, 1882.
18. Farmer, J. Chem. Soc., 83, 1440 (1903).
19. Fresenius und Grünhut, Zts. anal. Ch. 60, 457 (1922).
20. Garraud, hèse de pharmacie. Bordeaux, 1897.
21. Georgievics G. V., Zts., phys. Ch. 84, 353 (1913); Mon. f. Chem. 34, 117 (1913); Tables annuelles, 4, 824.
22. Gordon N. E. and eid E. E., J. phys. Chem. 26, 773 (1922); Tables annuelles, 5, 1012.
23. Hantzsch und ebaldt, Zts. phys. Ch. 30, 258 (1899).
24. Hantzsch und Vagt, Zts. phys. Ch. 38, 15 (1901).
25. Herz W., Nernst-Festschrift, S. 190 (1912).
26. Herz und Fischer, Ber. 7, 4746 (1904); 38, 1138 (1905); Landolt Tabellen, 1, 745 (1923).
27. Herz und Kurzer, Zts. Elektroch. 16, 240, 869 (1910); Tables annuelles, 1, 423; Landolt Tabellen, 1, 747—748 (1923).
28. Herz und Lewy, Zts. Elektroch. 11, 818 (1905); Sitzungsber. Schless. Gesell. f. aterland. Kultur, Naturwiss. Sektion (1906), S. 1; Landolt Tabellen, 1, 746, 749 (1923).
29. Herz und Schuifan, Zts. phys. Ch. 101, 269 (1922); Tables annuelles, 5, 1009.
30. Keane and Narracott, The Analyst. London, 34, 436 (1909).
31. Колосовский Н. А., Bull. Soc. chim. Belg. 25, 183, 234 (1911); Bull. Soc. chim. France (4), 9, 632 (1911); 372 (1925); Tables annuelles, 2, 477, 7, 1234.
32. Колосовский Н. А., Сообщ. о научно-техн. работах в Республике, вып. 21, 50 (1926).
33. Колосовский, Бектуров Куликов, эта статья.
34. Колосовский и Меженни, Ж. О. X. 2, 197 (1932); Bull. Soc. chim. France (4), 51, 100 (1932).
35. Колосовский и Меженни, Укр. хим. журн. (1934).
36. Курилов В., Zts. phys. Ch. 25, 418 (1898).
37. Larsson E., Svensk. Kem. Idskr. 41, 130 (1929); Tables annuelles, 9, 980.
38. Löfman N., Zts. anorg. und allg. Ch. 107, 241 (1919); Landolt Tabellen, 1, 744 (1923).
39. Lassere, Ann. Inst. Pasteur, 21, 9 (1907).
40. Malvezin, Bull. Soc. chim. France (4), 5, 332 (1909).
41. Morgan and enson, J. Am. Soc. 29, 1176 (1907); Zts. anorg. Ch. 55, 356 (1907).
42. Mitra R., J., dian Chem. Soc. 5, 209 (1928).
43. Nernst W., Zts. phys. Ch. 8, 110 (1891).
44. Northrop J. H., J. Gen. Physiol. 12, 435 (1929).
45. Першке и Чуфаров, Изв. Уральск. гос. ун-та, 3, 75 (1923); Zts. anorg. und allg. Ch. 151, 121 (1926); Tables annuelles, 7, 1234.
46. Pinnow J., Zts. anal. Ch. 54, 321 (1915); Zts. Unters. Nahrungs- und Genusmittel, 44, 204 (1922).
47. Riesser, Zts. physiol. Ch. 96, 355 (1916).
48. Rothmund V. und Wils-

more, Zts. phys. Ch. 40, 611 (1902); Landoit Tabellen, 1, 747 (1923). — 49. Schilow N. A. und Lepin L. K., Zts. phys. Ch. 101, 353 (1922); Tables annuelles, 5, 1013—1014; Landolt Tabellen, Ergband 1, 298 (1927). — 50. Seidell A., U. S. Publ. Health Service, Hygienic Labor Bull., № 67, p. 12 (1910); Tables annuelles, 2, 477. — 51. Smith H. W., J. Phys. Chem. 25, 204 (1921). — 52. Smith H. W., J. Phys. Chem. 25, 605, 616 (1921); Tables annuelles, 5, 1015—1016. — 53. Smith H. W., J. Phys. Chem. 25, 721 (1921); Tables annuelles, 5, 1015. — 54. Smith H. W. J. Phys. Chem. 26, 256 (1922). — 55. Sugden J. N., J. Chem. Soc. 128, 174 (1926). — 56. Waentig P. und G. Pescheck, Zts. phys. Ch. 93, 529 (1919). — 57. Weissenberger G., Schuster F. und Piatti L., Zts. anorg. und allg. Ch. 151, 300 (1926); Tables annuelles, 7, 1235. — 58. Werkman C. H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 2, 30 (1930); 3, 264, 387 (1931) (совместно с O. L. Osburn). — 59. Woodman R. M., Chem. News 140, 1, 17 (1930). — 60. Вознесенский С. А. и Астахов К., Zts. phys. Ch. 128, 36 (1927).

Поступило в Редакцию  
14 мая 1934 г.

## ОБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

В. А. Плотников и Д. П. Зосимович

Всеукраинская академия наук Института химии

В этой работе продолжены и расширены опыты по изучению процессов, происходящих при погружении двух различных металлов в раствор соли менее благородного металла и образующих гальванический элемент.

Впервые это явление было замечено Раулем<sup>1</sup> в 1873 г. Рауль обвивал золотую серебряную пластинку неблагородным металлом Zn, Sn или Cd и опускал в раствор неблагородного металла. Благородный металл покрывался при этом слоем менее благородного. Опыты производились как при обыкновенной температуре, так и при нагревании. Рауль объясняет это явление диффузией атомов неблагородного металла *in statu nascendi* благородный.

Подробные и чрезвычайно интересные исследования этого явления были сделаны Тамманом<sup>2</sup>. Тамман брал два различных металла, погружал их в раствор соли неблагородного металла и замыкал накоротко. При коротком замыкании катионы менее благородного металла разряжаются на более благородном металле, но напряжение между электродами не до нуля, так как электрод покрывается несплошным слоем чистого менее благородного металла. На основании своих исследований Тамман делает предположение, что с одной стороны неблагородный металл диффундирует в благородный, а с другой стороны благородный металл должен диффундировать в неблагородный. В опытах Таммана, несмотря на длительность короткого замыкания до 18 часов, изменения цвета катода не видно и при размыкании цепи напряжение в течение 1 минуты достигает напряжения бывшего до короткого замыкания. При размыкании короткозамкнутого элемента происходит восстановление поверхности катода и менее благородный металл будет переходить в раствор.

Тамман на основании кривых напряжение—время, полученных при прекращении короткого замыкания, считает, что при катодной поляризации, имеющей место при коротком замыкании, при размыкании кривая деполяризации металла может быть объяснена вытеснением кислорода, окисляющего неблагородный металл.

Работы несколько иного направления были проведены Плотниковым, Фортунатовым и Горенбейном<sup>3</sup>, изучавшими образование сплавов при низких температурах; при этом они замыкали тройной сплав из более благородных металлов накоротко с менее благородным металлом. В результате короткого замыкания при температуре плавления первого сплава капли эвтектики его стекали с более благородного тройного сплава.

Плотников, Фортунатов и Машовец<sup>4</sup> проделали опыты образования сплавов из расплавленных солей. При коротком замыкании алюминия с медью в расплаве из хлорида алюминия и натрия получается сплав алюминия с медью.

Плотников и Грацианский<sup>5</sup> изучали образование сплава железа с алюминием в расплавленном хлористом натрии.

В последних работах Плотников и другие высказывали предположение, что получается таким образом сплавы образуются за счет свободной энергии образования сплава.

В данной работе были исследованы условия образования поверхностных сплавов при осаждении цинка на медь. Электролитами служили насыщенный водный раствор сернокислого цинка при 18° и расплавленный хлористый цинк при  $380^\circ \pm 5^\circ$ .

В стакан с раствором сернокислого цинка погружались электроды — химически чистая цинковая палочка и полоска медной жести (от Кальбаума). Электроды держались неподвижно. Провода от клемм вели к переключателю и дальше были соединены с потенциометром, так что можно было непосредственно измерить ЭДС элемента в mV.



Элемент Zn (нас.  $\text{ZnSO}_4$ ) Cu или Zn (распл.  $\text{ZnCl}_2$ ) Cu во время опыта был включен на короткое время и только на время измерения прерывался на 1—2 сек. Измерения в водных растворах были произведены при различных температурах и с различными временами выдержки.

В элементе Zn (нас.  $\text{ZnSO}_4$ ) Cu при 18° ЭДС до короткого замыкания была приблизительно равна 980 mV. После короткого замыкания за 2—5 минут ЭДС уменьшается до 18—20 mV и дальнейшее уменьшение идет очень медленно. Замыкания осадка цинка на меди не отлагается. С этим же элементом, но при повышенной температуре (70—90°) процесс несколько изменяется. ЭДС быстро уменьшается до 30—40 mV и медь покрывается видимым слоем цинка. Анализ подтверждает наличие цинка на поверхности меди. Отложившийся слой имеет серебристо-серый цвет и очень прочно держится, но очень тонок.

После прекращения короткого замыкания ЭДС с 10—12 mV за 2—3 минуты поднимается до начального состояния 940—950 mV.

Получение видимого слоя цинка на меди при повышенной температуре указывает на возможность получения осадка цинка на меди при низкой температуре, но при продолжительном времени короткого замыкания. На основании этого было поставлено несколько длительных опытов, подтвердивших правильность высказанного выше предположения. Длительные опыты были проведены в течение 30—70 дней при 15—18°. Первые видимые следы цинка на меди появились только на 3—4 в сутки короткого замыкания. С течением времени слой приобретает такой же вид, как полученный при высокой температуре.

ТАБЛИЦА 1

Изменение потенциала гальванического элемента Zn (нас.  $\text{ZnSO}_4$ ) Cu с временем

18°		58°		70°		97°		Длительный эксперимент			
Время, минут	ЭДС	Время, минут	ЭДС	Время, минут	ЭДС	Время, минут	ЭДС	Время, сутки	№ 1	№ 2	№ 3
									ЭДС	ЭДС	ЭДС
0	981	0	952	0	949	0	944	0	986	981	986
3,5	18	2	29	10	33	2	37	1	10	45	6
8	12	4	23	18	24	6	19	3	20	—	—
10,2	10	8	12	31	19	10	17	4	10	—	1
21,5	7	9	12	43	17	26	12	7	10	—	—
30	7	35	10	55	11	34	10	9	10	—	—
66	4	42	10	60	15	46	9	10	11	—	—
75	4	60	10	64	11	60	9	11	37	13	—
		66	9	84	66			13	15	—	—
		81	12	106	3			15	15	12,5	—
		100	11	120	7			17	15	—	—
				126	11			19	195*	—	—
				144	15			25	59	24	—
				150	12			28	159*	—	—
				159	13			31	25	—	—
				169	12			32	25	—	—
				183	12			34	27	—	—
								35	25	—	—

Если элемент, замкнутый на короткое время в течение 20—25 суток, разъединен, то ЭДС увеличивается чрезвычайно медленно и поднимается за сутки на 100—170 mV, тогда как при малом времени стояния ЭДС быстро возрастает до начальной величины. Это свидетельствует о том, что при долгом стоянии цинк продиффундировал на значительную глубину в медь (см. табл. 1, рис. 1, 2 и 3).

\* Через 18 и 27 дней элемент был разъединен и за сутки поднялся в одном случае до 195 mV, а во втором случае до 159 mV. В опыте № 3 ЭДС через 70 дней была равна 61 mV.

Опыты с расплавленным хлористым цинком велись при температуре  $380 \pm 5^\circ$  тигельной печи. Эта температура была выбрана потому, что она находилась между пл.  $\text{ZnCl}_2$   $365^\circ$  и т. пл. цинка  $419,4^\circ$ . Влага удалялась из хлористого цинка продолжительным нагреванием. В расплавленном  $\text{ZnCl}_2$  всегда есть некоторое коли-

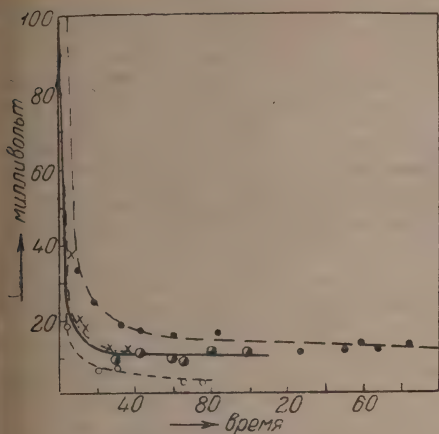


Рис. 1. Изменение потенциала гальванического элемента  $\text{Zn} (\text{ZnSO}_4) \text{Cu}$  с временем при 18, 58, 70 и  $97^\circ$ .

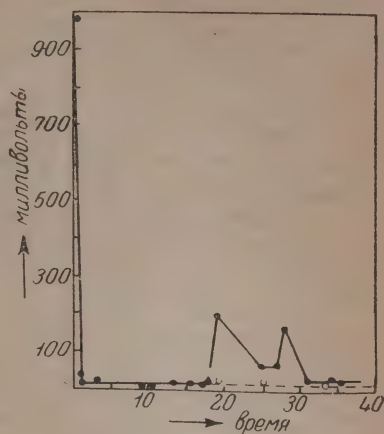


Рис. 2. Изменение потенциала гальванического элемента  $\text{Zn} (\text{ZnSO}_4) \text{Cu}$  с временем. Длительный эксперимент при  $18^\circ$ .

ство  $\text{HCl}$  за счет гидролиза  $\text{ZnCl}_2$ . Но по исследованиям Зауэрвальда<sup>6</sup> это является в сторону изменения ЭДС не больше 5—10 mV.

После короткого замыкания ЭДС элемента  $\text{Zn} (\text{распл. ZnCl}_2) \text{Cu}$  уменьшается, не так быстро как в водных растворах, доходя до 50—70 mV, тогда как в водных растворах ЭДС падает до 10 mV. Процесс осаждения цинка на медь возможно значительно замедлить, если ввести дополнительное сопротивление в цепь, причем в этом случае кривые имеют более пологий характер. Медная пластинка, вынутая из расплавленного хлористого цинка после опыта, имеет цвет от желтой латуни до серебристо-серой в зависимости от времени короткого замыкания. Желтые сплавы латуни получаются, если держать короткозамкнутый элемент 30—40 минут в расплаве. При более продолжительном времени до 3 часов латунь получается серебристо-серая. Если судить по цвету, то в первом случае, вероятно, образуется  $\alpha$ -латунь, при более продолжительной выдержке образуется  $\beta$ -латунь.

При погружении медной сетки вместо пластинки в расплав сетка принимает вид латунной. Покрытие происходит равномерно со всех сторон. При процессе осаждения большое значение имеет величина поверхности меди. В случае поверхности около  $4 \text{ см}^2$  для получения серебристого оттенка необходимо 3 часа, тогда

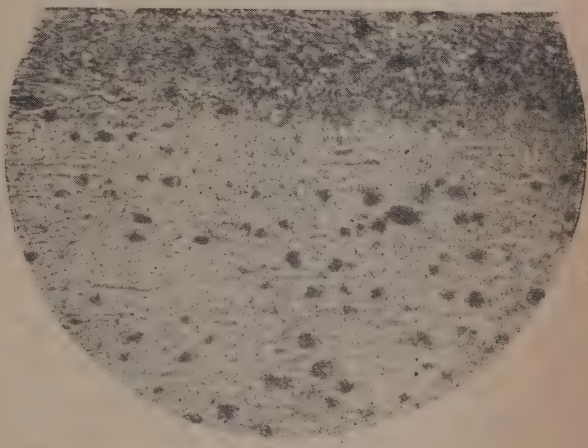


Рис. 3. Верхний более темный слой—латунь, образовавшаяся через 35 дней при  $18^\circ$ . (Увелич. в 800 раз).



как для звонковой проволоки диаметром 0,5 мм с поверхностью в 30—40 м необходимо 20—30 минут. Здесь очевидно имеет значение плотность тока.

Из образцов, полученных как в водных растворах, так и в расплавленном хлористом цинке были сделаны микрофотографии.

Табл. 2 и кривые рис. 4 несколько отличаются от полученных для водных растворов.

ТАБЛИЦА 2

Изменение ЭДС в гальваническом элементе  
Zn (расп.  $ZnCl_2$ ) Cu с временем при 380°

Время, мин.	ЭДС	Время, мин.	ЭДС	Время, мин.	ЭДС	Время, мин.	ЭДС
0	330	0	275	0	256	0	325
5	165	2	141	3	94	3,5	107
3,5	141	4,5	87	5,5	90	12	82
6	126	7	83	8	90	20	74
8,8	119	9	84	18	75	27	74
16,5	95	12	81	21	71	57	64
24,0	79	16	78	24	67	60	64
26,0	74	19	79	28	63	75	63
29	65	22	74	33	59	80	61
32,5	61	27	67	36	61	87	60
35	59	31	77	78	60	102	71
38,5	54	34	74	41	58	124	69
43	52	39	69	43	56	141	65
47	50	43	66	54	56	172	65
53	52	55	66	91	53	180	70
59	50	68	62	105	51		
70	48	77	66	108	59		
75	47	84	80				
100	49	90	70				

Сравнивая процессы, происходящие при 15, 97 и 380°, сопоставляя полученные данные с работами Зауервальда и Пушина и рассматривая микрошлифы можно сказать, что при коротком замыкании на поверхности более благородного металла образуется сплав.

Пушин и позже Зауервальд очень подробно и тщательно исследовали разнообразные свойства цинк-медных сплавов. Измерение потенциалов сплавов по отношению к цинку как в водных растворах  $ZnSO_4$ , так и в расплавленном  $ZnCl_2$  дало большое изменение потенциала сплава в зависимости от процентного содержания металлов. Изменение потенциалов происходит скачками при переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -,  $\gamma$ - и т. д. латуни. Потенциал сплава уменьшается с увеличением содержания цинка в сплаве, доходя до 41 mV при 17,63 % меди в сплаве для водных растворов и до 10 mV при 18,4% меди в сплаве для расплавленного  $ZnCl_2$ . Кривые зависимости потенциала сплава от процентного состава меди и цинка приведены нами на рис. 5 и 6.

В водном растворе при 70—90° при коротком замыкании цинк садится на поверхность меди и довольно быстро образует очень тонкий поверхностный сплав латуни серебристо-серого цвета. Конечная ЭДС элемента равна приблизительно 10 mV, что говорит за то, что поверхность меди покрыта сплавом латуни. Если сравнить кривую изменения потенциалов сплавов в зависимости от процентного содержания цинка и меди, полученную Зауервальдом, с нашими кривыми, то между ними большая разница. У Зауервальда изменение потенциалов происходит скачками по мере образования  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и т. д. латуней. В наших опытах не удалось проследить всех этих скачкообразных изменений, так как процесс протекает чрез-



иногда быстро, и мы могли наблюдать только конечное значение ЭДС и внешний медь.

При  $18^\circ$  процесс образования сплава происходит настолько медленно, что первый сплав появляется только на 2—3-й день, и даже через 35 суток получается тонким, примерно 0,02 мм (рис. 3). В данном случае диффузия цинка происходит чрезвычайно медленно. Кроме диффузии цинка в медь Тамм предполагает, что и медь диффундирует в цинк.

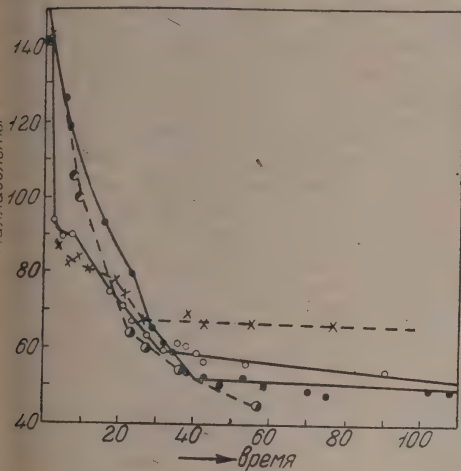


Рис. 4. Изменение потенциала гальванического элемента  $\text{Zn}(\text{ZnCl}_2)\text{Cu}$  с временем при  $380^\circ$ .

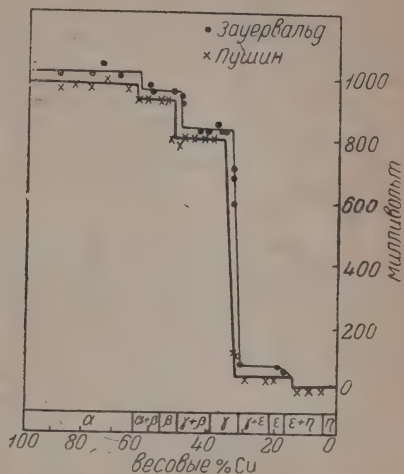


Рис. 5. Электрохимический потенциал сплавов  $\text{Cu—Zn}$  (по Зауервальду) при  $18^\circ$ .

Интересно отметить, что при описании процесса электролиза латуни Гершберг сообщает следующее: „Замечательно, что иногда может произойти осаждение цинка на осадке меди. Оно начинается на одной из точек поверхности осадка, как бы кристаллизуясь, распространяется по всему осадку меди. Благодаря этому обстоятельству даже самые малые количества цинка можно распознать“. Хотя условия осаждения неблагоприятны для осаждения цинка, электролиз обычно ведется при  $90^\circ$ . Таким образом образовавшийся кристаллик цинка на меди сразу дает короткозамкнутый элемент в присутствии солей цинка, покрывая медь слоем цинка.

Несколько иначе процесс образования поверхностного сплава происходит в расплавленном  $\text{ZnCl}_2$ . Повышение температуры сильно сказывается, ускоряя процесс диффузии цинка в медь и тем самым способствуя образованию поверхностного сплава латуни.

ЭДС при этом быстро уменьшается до 70—100 мВ, после чего начинается более медленное падение. Сравним полученные нами кривые с кривыми изменения

потенциалов сплавов в зависимости от процентного содержания цинка и меди в расплавленном  $\text{ZnCl}_2$ , сделанные Зауервальдом, необходимо отметить, что кривые имеют общий характер. На нашей кривой также наблюдается перегиб, соответствующий вероятно потенциалу образования  $\beta$ -латуни. Образование поверхностного сплава латуни в  $\text{ZnCl}_2$  происходит довольно быстро. Ионы цинка, разрядившись, диффундируют вглубь меди, образуя латунь. Поверхностный слой латуни, полученный за 3 часа, имеет толщину приблизительно 0,012 мм (рис. 7).

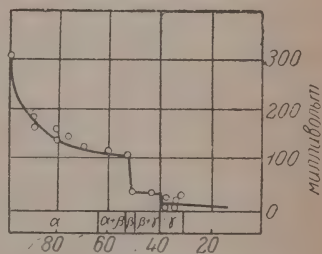


Рис. 6. Электрический потенциал сплавов  $\text{Cu—Zn}$  (по Зауервальду) при  $380^\circ$ .

Быстрой диффузией цинка вглубь латуни можно объяснить сравнительно, высокую конечную ЭДС в 40—70 мВ по сравнению с ЭДС в водных растворах. Оседающий на поверхность цинк как бы „всасывается“ медью, образуя сплав постепенно переходящий все промежуточные сплавы, и заканчиваясь на сплав с большим содержанием неблагородного металла.

По Витторфу<sup>8</sup> процесс „всасывания“ медью цинка происходит со сплавами латуни при их отжигах. Для иллюстрации необходимо отметить, что если погрузить медную пластинку в расплавленный цинк, то на поверхности меди образуется сплав латуни, довольно глубоко проникающий в глубину меди. Этот сплав в зависимости от времени выдерживания можно довести до серебристо-серого цвета, т. е. с большим содержанием цинка.

На основании того, что в приведенных опытах короткого замыкания цинка и меди получается латунь, были поставлены опыты образования сплава из цинка и меди в гальваническом элементе. Для получения сплава брался элемент Даниеля, но несколько видоизмененного типа. Обычно элемент Даниеля представляет со-

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ . Для опыта был составлен элемент типа:

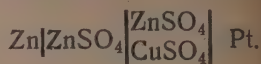


Рис. 7. Верхний слой — латунь, образовавшаяся через 3 ч. при 380° (Увелич. в 800 раз).

В проведенных опытах элемент  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$  была оцинкована, а в элементе менялись отношения концентраций  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ , температуру, плотность тока. При включении элемента на короткое время на платиновой электроде осаждается медь, что является нормальным для элемента Даниеля. Но в растворе кроме соли меди имеется и соль цинка. Таким образом, временно будут работать элемент — один типа Дан-

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4|\text{PtCu}$ , другой короткозамкнутый  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{Cu}$ .

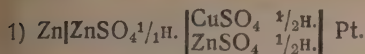
Как только на платину осаждается медь, начинает работать второй элемент, образуя сплав латуни. В результате опытов было выяснено, что из концентрированных растворов  $\text{CuSO}_4$  садится только медь. Из разбавленных растворов с большим содержанием соли цинка, чем меди, на платину садятся и цинк и медь в виде желтоватого неравномерного неровного по цвету осадка. Для получения сплава необходимы малые плотности тока и малые концентрации  $\text{CuSO}_4$ , так как медь садится очень быстро, а процесс образования латуни из водных растворов, как указывалось выше, протекает очень медленно.

Полученный на платине осадок кипятился в дистиллированной воде 4 часа до полного удаления солей меди и цинка, после чего растворялся в азотной кислоте. Полученный раствор подвергался микрохимическому анализу по Г. Бернштейну<sup>10</sup>. П. Клей<sup>10</sup>, для чего капля раствора помещалась на предметное стекло и высушивалась досуха. Полученная соль растворялась в слабой уксусной кислоте, в ней добавлялась капля раствора ртутно-роданистой соли. При наличии солей меди появляются желто-зеленые кристаллы  $\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , при наличии цинка и меди кристаллы фиолетового цвета  $\text{ZnCu}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$  и при наличии большого количества цинка образуются кристаллы черного цвета. Полученные кристаллы рассматривались под микроскопом. Этот метод был нами применен после того, что осадка получалось незначительное количество, и кроме того этот метод дал очень быстрые результаты анализа. Опыты при высоких температурах не дали

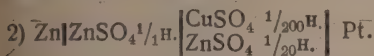


приятных результатов, так как в этом случае образуется красная закись меди, держащая чрезвычайно малое количество цинка, хотя для осаждения цинка и созданы благоприятные условия.

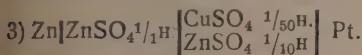
Ниже приводим несколько наиболее характерных опытов.



Поверхность платины  $21 \text{ см}^2$ , в цепь включено 1000 ом, на платину садится только цинка нет.

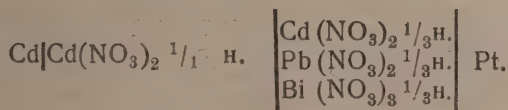


Поверхность платины  $21 \text{ см}^2$ , на платину садятся медь и цинк.



Поверхность платины  $21 \text{ см}^2$ , включено 51 ом, на платину садится медь и очень много цинка.

На основании полученных опытов с цинком и медью была сделана попытка получить тройной сплав кадмия, свинца и висмута на платине из азотнокислых солей. Для получения сплава был составлен элемент



Тройного сплава получить не удалось—на платину садился только двойной сплав свинца и висмута.

### Выводы

1. При коротком замыкании двух металлов в гальваническом элементе, погруженных в раствор или расплавленную соль неблагородного металла, на поверхность благородного металла осаждается менее благородный металл, образуя сплав.
2. При измерении ЭДС замкнутого элемента  $\text{Zn} | \text{распл. ZnCl} | \text{Cu}$  в зависимости от времени наблюдается перегиб кривой, соответствующий потенциалу образования  $\beta$ -латуни.
3. В элементе Даниеля при добавлении к раствору  $\text{CuSO}_4$  раствора  $\text{ZnSO}_4$  и замыкании элемента на платину садится сплав с цинком.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Rau, С. г. 76, 156 (1873).—2. G. Tamman, Wiederholt, Z. anorg. u. allg. Chem. 25, 1 (1920).—3. Плотников, Фортунатов, Горенбейн, Ж. О. Х. (в печати).—4. Плотников, Фортунатов, Машовец, Ж. хим. пром. 24, 1476 (1930).—5. Плотников, Грацианский, Вестник металлопром. № 3 (1934).—6. Sauerwald, Z. anorg. Chem. 43 (1921).—7. Фишер и Шлейхер, Элект. анализ. 285 (1931).—8. Вигторф, Я. сплавов, 369 (1909).—9. Беренс и Клей, Микрохимический анализ, 60 (1928).—10. Тамман, Металлография, 388 (1931).—11. Kreman-Müller, Elektromotorische Kräfte, 11 (1930).

Поступило в Редакцию  
19 мая 1934 г.



Посвящается нашему учителю и  
демику *Владимиру Александровичу*  
*Кистяковскому.*

## ЭЛЕКТРОЛИЗ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

### СТАТЬЯ I

*Е. И. Ахузов и Б. Б. Васильев\**

Гос. ин-т прикладной химии, Ленинград

Электролиз хлорида натрия в водных растворах является наиболее разрабатанным вопросом прикладной электрохимии. Громадное количество хлорных электродов проводит этот электролиз самыми разнообразными методами. Так как жидкий аммиак после воды является наиболее доступным и универсальным растворителем, то естественно возникла мысль об электролизе такого доступного продукта — хлорида натрия и в аммиачных растворах<sup>1</sup>.

Аммиачные растворы ионогенны и имеют хорошую электропроводность. Вопросу об электролизе в аммиаке посвящена обширная литература как оригинальная, так и обзорная<sup>2</sup>. В жидком аммиаке велось главным образом электроосаждение различных металлов и разрабатывались также и другие вопросы прикладной электрохимии, как, например электросинтез<sup>3</sup> органических соединений.

Аммиак является гидридом азота, а так как металлы имеют меньшее сродство к азоту, чем к кислороду, то в жидком аммиаке, в противоположность воде, куда легко осаждаемых металлов от платины до цинка, можно вести получение сильных отрицательных металлов I и II групп.

Как известно, в аммиаке растворимы щелочные, некоторые щелочноземельные металлы и ряд интерметаллических соединений. При электролизе интерметаллических соединений, например  $\text{NaPb}_2$ , на катоде выделяется натрий, а на аноде — свинец<sup>4</sup>. Из электроосаждений других металлов чрезвычайно интересным является электроосаждение бериллия<sup>5</sup>.

### Система $\text{NaCl} - \text{NH}_3$

Двойная система хлорид натрия — жидкий аммиак относится несомненно к числу интереснейших безводных систем. Эта система в настоящее время привлекает на себя внимание многих исследователей, которые подошли к ее изучению с разных сторон с целью построения диаграммы „состав — свойство“<sup>6</sup>.

Для проведения электролиза хлорида натрия в жидком аммиаке знание свойств данной системы является необходимым, так как электролиз основывается на особенностях системы.

а) Растворимость в системе  $\text{NaCl} - \text{NH}_3$ . Растворимость хлорида натрия в жидком аммиаке также была проверена в нашей лаборатории<sup>8</sup>, причем наши данные совпадают с литературными. Растворимость дана в табл. 1 и изображена на рис. 1.

Как видно из диаграммы, кривая растворимости  $\text{NaCl}$  в  $\text{NH}_3$  имеет один максимум при температуре — 9,4°, соответствующий концентрации рас-

\* Кристаллооптический анализ выполнен инженером М. П. Головковым. В экспериментальной части электролиза принимал участие студ. Н. А. Гончаров.

ТАБЛИЦА 1

Растворимость в системе NaCl — NH<sub>3</sub>  
(данные Patscheke)

Т° С	G в вес. %	Примечание	Т° С	C в вес. %	Примечание
—28,8	4,224		2,1	10,55	
—20,2	7,208		4,5	9,609	
—15,2	10,55		8	8,506	
—9,9	14,65		11	7,54	
—9,4	15,40	Максимум	12,3	7,208	
—8,5	16,27	Пересыщен. раствор	13	6,923	
—9,5	15,37	" "	15,9	6,206	
—11,5	16,26	" "	24,9	4,224	
—6	13,84		32	2,97	
0	11,52		43	1,763	

ТАБЛИЦА 2

Упругость в системе NaCl — NH<sub>3</sub>  
(Данные Абэ и Хара)

Т° С	ΔP в мм Hg	P в атм.	Твердая фаза
23	22	1,611	NaCl · 5 NH <sub>3</sub>
—18	40	1,998	"
—13	71	2,443	"
—11,5	85	2,588	"
—11	90	2,637	"
—10	101	2,737	"
—8,5	105	2,912	NaCl
—5	105	3,364	"
0	104	4,101	"
5	97	4,962	"
10	95	5,944	"
15	93	7,066	"
20	92	8,337	"
25	85	9,783	"
30	84	11,402	"

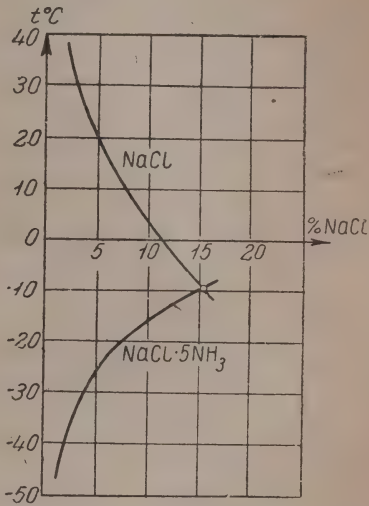


Рис. 1. Двойная система NaCl—NH<sub>3</sub> (жидк.).

SEE  
ERRATA  
PAGE

ТАБЛИЦА 3

Электропроводность разбавлен-  
ных растворов NaCl в NH<sub>3</sub>. Т° = —33°

V	% (Вальден)	% (Авторы)
66,3	0,00185	0,00178
130,2	0,00110	0,00100
258,5	0,00066	0,00061

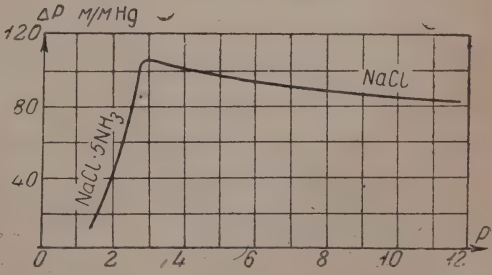


Рис. 2. Упругость в системе NaCl—NH<sub>3</sub> (жидк.).

15,4 вес. % NaCl. При более высоких температурах кривая растворимости, относящаяся к твердой фазе NaCl, быстро падает, и уже при  $+40^\circ$  растворимость составляет менее 2%. При температурах ниже максимума раствор находится в равновесии с твердой фазой сложного состава — пентааммиакатом хлорида натрия  $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$ . Эта ветвь кривой растворимости также убывает с понижением температуры и при  $-50^\circ\text{C}$  растворимость составляет около 1%. Таким образом наибольший технический интерес представляют растворы NaCl в  $\text{NH}_3$  в интервале температур от  $-15^\circ$  до  $+5^\circ$ , что соответствует концентрации 10—15—10 вес. % NaCl. Предпочтительнее иметь растворы, находящиеся в равновесии с NaCl, в значительно большего удельного объема осадка у твердой фазы состава  $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$ , чем у NaCl. Кроме того, низкие температуры нежелательны по экономическим соображениям.

б) Упругость растворов в системе  $\text{NaCl} - \text{NH}_3$ . Упругость насыщенных растворов хлорида натрия в жидком аммиаке была изучена в Японии. Экспериментальные данные представлены в табл. 2 и изображены на рис. 2.

Нами были проверены только некоторые точки при максимуме растворимости, причем наблюдалось совпадение с литературными данными.

Кривая упругости насыщенных растворов имеет такой же вид, как и кривая растворимости. На кривой наблюдается максимум понижения давления, отвечающий точке наибольшей растворимости. Максимальное понижение давления составляет 0,14 атм. На рис. 2 для сравнения приведена кривая упругости насыщенных паров жидкого аммиака.

Из обзора этих данных мы приходим к заключению, что понижение упругости паров жидкого аммиака растворенным в нем хлоридом натрия — весьма незаметное. При  $-10^\circ$  это понижение составляет около 5% (от упругости аммиака) и затем быстро падает в обоих направлениях до 1,5% при  $+20^\circ$  и 1,8% при  $-20^\circ$ . Таким образом, при электролизе это понижение давления может не учитываться, и аппаратуру следует поэтому рассчитывать по упругости насыщенных паров жидкого аммиака.

в) Электропроводность растворов в системе  $\text{NaCl} - \text{NH}_3$ . Электропроводность растворов хлорида натрия в аммиаке была изучена лишь при небольших концентрациях NaCl<sup>10</sup>. Нами были проверены эти данные, причем получилось небольшое расхождение. Цифры для сравнения представлены в табл. 3, где приведена удельная электропроводность для разных степеней разведения растворов.

Электропроводность концентрированных растворов NaCl в  $\text{NH}_3$  нами была изучена впервые.

Для исследования мы применяли прибор для измерения электропроводности погружательного типа с черненными платиновыми электродами, с электроемкостью порядка  $0,25 \text{ см}^{-1}$ . Прибор помещался в стеклянном стакане в стальной автоклав. В стакане находился раствор хлорида натрия в аммиаке и избыточная твердая фаза NaCl. Для перемешивания раствора служила легкая хромированная мешалка. Температура максимальной растворимости NaCl в  $\text{NH}_3$  достигалась изотермически в течение 6 часов. Электропроводность на ветвях кривой NaCl и  $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$  определялась политепловым методом. Давление измерялось по манометру, температура фиксировалась термометром, опущенным в карман автоклава. Измерение электропроводности проводилось на обычной схеме мостика Уитстона при помощи телефона<sup>11</sup>. Электроемкость прибора устанавливалась по стандартному раствору хлорида калия.

Экспериментальные данные представлены в табл. 4 и изображены на рис. 3. В таблице приведена удельная электропроводность насыщенных растворов и упругость их паров.

Как видно из рис. 4, кривая электропроводности насыщенных растворов NaCl в  $\text{NH}_3$  повторяет конфигурацию кривых растворимости и понижения упругости паров. Кривая состоит из двух ветвей, пересечение которых дает острый максимум, отвечающий наибольшей растворимости NaCl. Ветвь кривой, соответствующая твердой фазе



в фазе  $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$ , имеет большой угловой коэффициент. Наоборот, другая ветвь, относящаяся в равновесии с твердой фазой  $\text{NaCl}$ , имеет более плавное падение. Максимальная удельная электропроводность насыщенного раствора составляет 0,145, что является величиной одного и того же порядка, как и для водных растворов  $\text{NaCl}$ : при  $18^\circ$  15% раствор  $\text{NaCl}$  в воде имеет удельную электропроводность 0,164<sup>11</sup>.

Изучение электропроводности  $\text{NaCl}$  в  $\text{NH}_3$  показывает, что насыщенные растворы хлорида натрия имеют электропроводность, вполне достаточную для ведения электролиза. Потери энергии на сопротивлении распла не превышают таковую в водных растворах.

### Напряжение разложения

При изучении электролиза необходимым являлось знание того напряжения, которое надо приложить на зажимы ванны, чтобы вызвать процесс электролиза. Эта минимальная величина потенциала вызывается напряжением разложения.

Напряжение разложения теоретически возможно считать по формуле Гиббса — Гельмгольца:

$$E = \frac{Q}{23063 \cdot n} + T \frac{dE}{dT},$$

$Q$  — тепловой эффект электрохимической реакции,

$n$  — число эквивалентов,

$T$  — абсол. температура.

Опуская температурный коэффициент в виду незначительности его величины

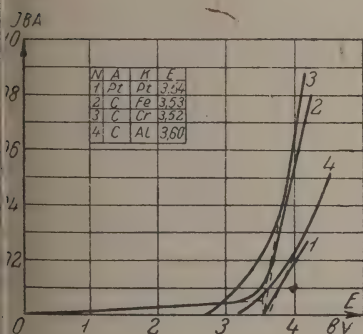


Рис. 4. Потенциал разложения.

для водных растворов составляет  $(2 + 10) 10^{-4}$  вольт на  $1^\circ$ , получаем формулу Томсона:

$$E = \frac{Q}{23063 \cdot n}.$$

Эта формула, теоретически справедливая лишь в первом приближении, на практике дает хорошие результаты, если придерживаться тех же условий при проведении эксперимента по определению потенциала разложения, какие будут в практической ванне при ведении электролиза.

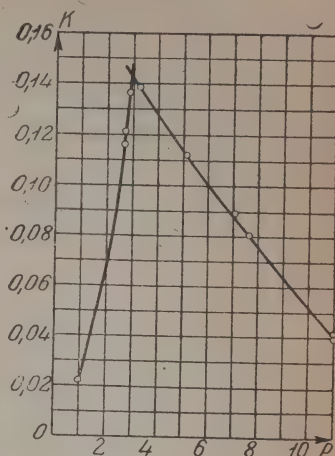


Рис. 3. Электропроводность растворов в системе  $\text{NaCl} - \text{NH}_3$  (жидк.)

ТАБЛИЦА 4

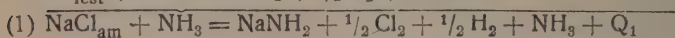
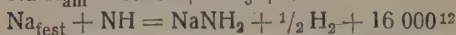
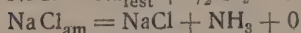
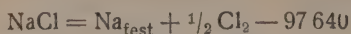
Электропроводность насыщенных растворов  $\text{NaCl}$  в  $\text{NH}_3$

$\rho$	$\kappa$	Примечание
1	0,0221	Максимум электропроводности
2,65	0,1159	
2,70	0,1207	
2,90	0,1357	
2,95	0,1435	
3,30	0,1485	
5,2	0,1121	
6,0	0,1101	
6,0	0,0993	
7,0	0,0899	
7,6	0,0802	
11	0,4113	

Нами были проделаны вычисления напряжения разложения аммиачного раствора хлорида натрия по формуле Томсона, исходя из теплового эффекта суммарной реакции электролиза, вычисленной по закону Гесса из элементарных реакций

Расчет произведен по схемам:

1. Точка равновесия  $\text{NaCl} + \text{NaCl} \cdot 5 \text{NH}_3$ .

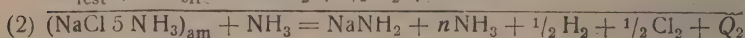
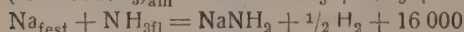
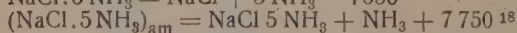
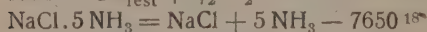
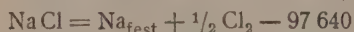


Суммарная реакция (1) имеет тепловой эффект  $Q_1 = 81\,640 \text{ Cal}$ .

Расчет по формуле Томсона дает минимальное напряжение разложения в вольтах

$$E_1 = \frac{81\,640}{23\,063} = 3,51 \text{ вольта.}$$

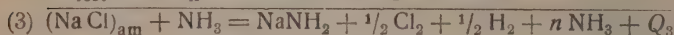
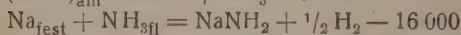
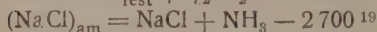
2. Растворы, находящиеся в равновесии с  $\text{NaCl} \cdot 5 \text{NH}_3$



Суммарная реакция (2) имеет тепловой эффект  $Q_2 = 81\,540 \text{ Cal}$ , откуда расчет по формуле Томсона дает напряжение разложения

$$E_2 = \frac{81\,540}{23\,063} = 3,53 \text{ вольта.}$$

3. Растворы, находящиеся в равновесии с  $\text{NaCl}$ .



Суммарная реакция (3) имеет тепловой эффект  $Q_3 = 84\,340 \text{ Cal}$ , откуда напряжение разложения вычисляется равным

$$E_3 = \frac{84\,340}{23\,063} = 3,65 \text{ вольта.}$$

Для проверки теоретического расчета напряжения разложения  $E_1$  нами было поставлено экспериментальное определение напряжения разложения.

Для опытов мы пользовались схемой Леблана с добавлениями Нернста. Платиновые электроды — большая пластинка и маленькое острие — погружались в раствор известной концентрации. В схему включался точный гальванометр с источником постоянного тока. На зажимах электродов задавалось напряжение и измерялась сила тока. Затем строилась кривая зависимости силы тока от напряжения. Кривая обычно состоит из двух ветвей, имеющих плавное сопряжение. Точка пересечения продолжений обеих кривых соответствует напряжению разложения.

Опыты по определению потенциала разложения насыщенного раствора хлорида натрия в жидком аммиаке производились при  $-33^\circ$  (под атмосферным давлением с различными электродами). Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и изображены на рис. 4.

Из данных следует, что напряжение разложения на платиновых электродах определяется в 3,54 вольта и полностью совпадает с теоретически вычисленным минимальным напряжением по формуле Томсона. Потенциал разложения на электродах уголь (анод) и железо (катод) также соответствует этой величине, что, практически очень важно.

Необходимо отметить еще одно важное обстоятельство. При электролизе хлорида натрия в аммиачном растворе с графитовым катодом наблюдалось энергичное разрушение электрода, растрескивание и осыпание кусочков графита, что, по всей вероятности, объясняется условиями смачиваемости при выделении водорода, большим электродным потенциалом и перенапряжением.

В настоящее время нами ведутся более детальные исследования как электропроводности, так и потенциалов разложения при различных условиях.

### Схема электролиза

Аппаратом для электролиза в условиях нашего опыта служил стальной автоклав, рассчитанный на 25 атм. Схема установки показана на рис. 5. Корпус автоклава являлся катодом, в центре его находился графитовый анод, Ачесоновской марки, окруженный асбестовой диафрагмой, разделяющей анодное и катодное пространства.

ТАБЛИЦА 5

Потенциал разложения раствора  
NaCl в NH<sub>3</sub>  
T° = -33°

№ п/п	Анод	Катод	$E_{\min}$
1	Pt	Pt	3,54
2	C	Fe	3,53
3	C	Cr	3,52
4	C	Al	3,60

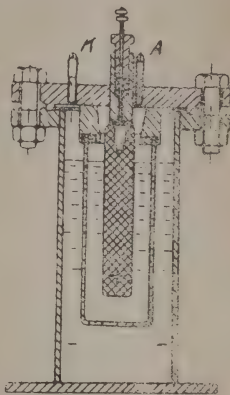


Рис. 5. Схема электролизера.

Электролизер имеет вентили в анодном и катодном пространстве для анализов и отвода газов. Температура во время электролиза, в зависимости от условий, поддерживалась при 0°, -10° или была комнатной. Давление в автоклаве измерялось манометром. Плотности тока были следующие: 0,082 А/см<sup>2</sup> на аноде, 0,175 А/см<sup>2</sup> — на катоде. Напряжение на зажимах электролизера поддерживалось около 4—5 вольт.

В результате электролиза в катодном пространстве получался анод натрия, а анодных газов собирался в специальном приемнике хлорид аммония. Наиболее активные результаты получаются при наименьшем объеме анодного пространства.

Процесс электролиза протекает спокойно. Выход по току, считая на амид натрия, достигает 95%.

Теория электролиза представляется нам следующим образом.

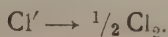
Хлорид натрия в аммиачном растворе находится в состоянии диссоциации:



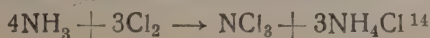
При электролизе у катода собираются ионы натрия, у анода — ионы хлора. Разряд ионов на электродах и взаимодействие их с растворителем и представляет анодный и катодный процессы.

Анодный процесс протекает следующим образом:

Разряд иона хлора происходит по схеме:

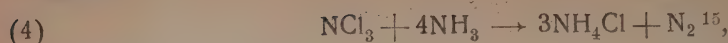


Образующийся на аноде хлор взаимодействует с аммиаком.





и дальше



т. е. суммарно:

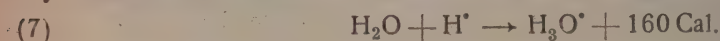


Таким образом, первоначально образующийся по (3) опасный хлористый азид реагирует в дальнейшем по (4) с аммиаком, образуя хлорид аммония, являющийся конечным продуктом обеих реакций. В этом случае весь хлор хлорида натрия утилизируется для образования хлорида аммония. Однако при таком ходе анодного процесса по (5) происходит потеря путем восстановления его до элементарного азота, составляющая 25% от количества, необходимого для полного использования хлора.

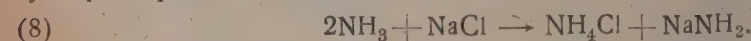
Имеются указания на то, что хлорирование аммиака может идти и не нацеленно, т. е. с образованием различных хлораминов, например  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$  и др. Течение процесса хлорирования аммиака зависит от концентрации водородных ионов среды. Мы в наших опытах не получали никаких других продуктов в анодном пространстве, кроме хлорида аммония и поэтому высказываемся за предложенную нами схему (5). К этому надо отметить чрезвычайно большое сродство водорода к аммиаку:



обуславливающее большую сольватацию иона водорода в аммиаке, чем в воде:



Действительно, в соединениях группа  $\text{NH}_4$  является очень устойчивой. Поэтому и в случае электролиза хлорида натрия в жидком аммиаке без диафрагмы процесс суммарно протекает следующим образом:



Так как хлорид аммония в аммиаке является кислотой, а анод натрия — щелочью, то естественной явилась мысль о диафрагме, чтобы воспрепятствовать течению реакции



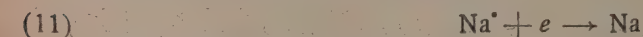
являющейся аналогичной реакцией нейтрализации в водных растворах:



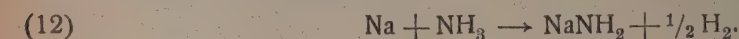
Действительно, при электролизе без диафрагмы не образуется ни катодного, ни анодного продукта; таким образом процесс протекает по схемам (8) и (9). Поэтому, как указано выше, весьма нежелательно содержание хлорида аммония даже в аналитном растворе (возможность диффузии). Мы в нашем электролизе пришли к выводу о необходимости анодное пространство иметь малым — диафрагма должна плотно окружать анод. Анодные газы, выходя из электролизера, реагировали с образованием хлорида аммония. Чистота хлорида аммония 95%. Примесь составляет хлорид натрия, увлеченный из раствора газообразным аммиаком.

Катодный процесс протекает по следующей схеме.

Разряд иона натрия на катоде:



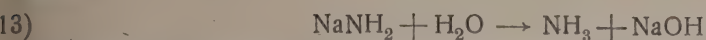
дает металлический натрий, который растворяется в жидком аммиаке и реагирует с ним, образуя амид натрия:



При электролизе раствора хлорида натрия в стеклянных трубках мы в первую минуту на катоде наблюдаем синее облачко, быстро исчезающее. Окраска, видимо, объясняется большой дисперсностью выделяющегося при электролизе натрия.

Образующийся в результате электролиза амид натрия, в виду нерастворимости его в жидком аммиаке, оседает на дно электролизера в виде белого кристаллического осадка и отличается большой степенью чистоты — до 90—95%  $\text{NaNH}_2$ . Примесь составляет хлорид натрия.

Анализ амида натрия велся по известной реакции<sup>17</sup> разложения его водною о схеме:



тщательным определением получающихся продуктов обычными методами.

### Кристаллооптический анализ

Катодный продукт — амид натрия представляет собою анизотропное вещество. Образуется в виде мелких зерен неправильной формы (рис. 6), а также в виде



Рис. 6.  $\text{NaNH}_2$ . Зерна неправильной формы. Николи скрещены (Увелич. в 100 раз).

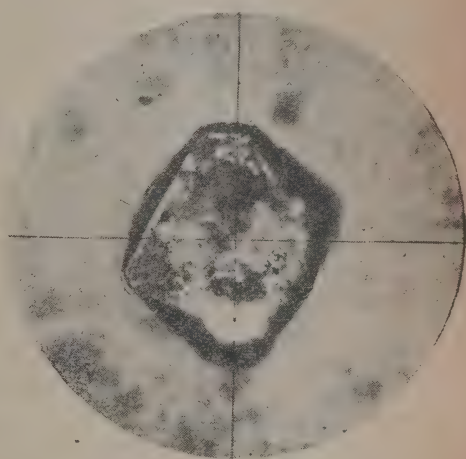


Рис. 7.  $\text{NaNH}_2$ . Кристалл с закономерным ограничением. Проходящий свет. (Увелич. в 300 раз).

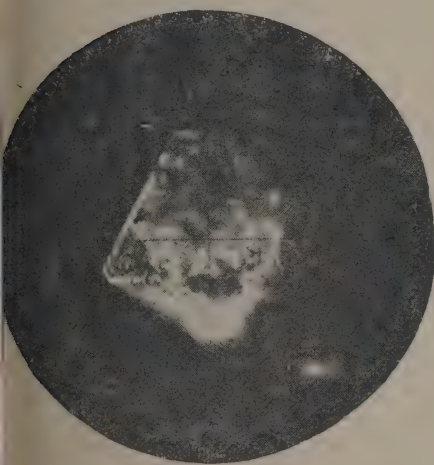


Рис. 8.  $\text{NaNH}_2$ . Тот же кристалл, что и на рис. 7, в скрещенных николях.



Рис. 9.  $\text{NaNH}_2$ . Столбчатые и табличатые кристаллы. Николи скрещены. (Увелич. в 100 раз).



кристаллов с закономерным ограничением типа ромбической дипирамиды или комбинации ромбических призм (рис. 7 и 8). Нередки формы, удлиненные по  $N_g$ -столбчатые и табличатые (рис. 9). Встречаются полисинтетические двойники. Радиус кристаллов до 0,1 мм в диаметре.

$$(+ )2V < 45^\circ.$$

$$N_g \text{ около } 1,57$$

$$N_p \text{ около } 1,50.$$

Двупреломление сильное.

Дисперсия  $\rho > V$ .

Более точное определение оптических констант затруднительно в виду неустойчивости продукта, так как амид натрия легко разлагается от следов воды.

### Выводы

1. Электропроводность растворов хлорида натрия в аммиаке является функцией растворимости. Максимальная растворимость совпадает с максимальной электропроводностью.

2. Подсчитаны и проверены экспериментально потенциалы разложения хлорида натрия в аммиаке, оказавшиеся равными 3,54.

3. Электролиз растворов хлорида натрия в аммиаке велся при максимальной растворимости хлорида натрия. Электролизером являлся стальной автоклав с асбестовой диафрагмой, отделявшей графитовый анод в центре — от корпуса, служившего катодом.

4. Продуктами электролиза являются: в анодном пространстве — хлорид аммония, в катодном пространстве — амид натрия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Авторское свидетельство СССР, № 40338 — Г. И. Войнилович, Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев.
2. Franklin и Kraus, J. Am. Soc. 1898—1899, 1907, 1911, Ruff, Ber. 1906, 829 (1908); C. Kraus, The properties of electrically conducting system, 1922; Fredenhagen, Z. phys. Ch. 128, 1, 239.
3. Symposium of nonaqueous solvents. Chem. Rev. 1930, Vg. 2; Bronn, Ammoniak als Lösungsmittel, 1928; Handbuch Stähler, B. II, H 2, 1362; Audrieth, Z. ang. Ch. 345 (1932); Шатенштейн, Copey, № 1 (1934).
4. Fulton и Bergstrom, J. Am. Soc. 167 (1934).
5. Kraus, J. Am. Soc. 1557 (1908).
6. Booth, J. Phys. Chem. 3303—3321 (1931).
7. Patscheke, Z. phys. Ch. H. 5/6, 340 (1932); Linhard и Stephan, Z. phys. Ch. (1932); Hunt, J. Am. Soc. 354 (1932).
8. Б. Б. Васильев, М. П. Головкин и И. Л. Эттингер, Труды ГИПХа № 2 (1934).
9. Abe и Hara, J. Soc. of Ch. Ind. Japan. X. (1933).
10. P. Walden, Elektrochemie nichtwässer. Lösungen, 141, (1924).
11. Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Berlin (1916).
12. Gmellin, Handbuch, Natrium, S. 254 (1931); e. Forgrand, C. r. 121, 68 (1895).
13. Nernst u. Claser, Z. Elektroch., 4, 355, 373, 7 (1898).
14. Noyes u. Halo J. Am. Soc. 2167 (1920).
15. Bergstrom, J. Am. Soc. 29 (1926).
16. Chapin, J. Am. Soc. 2112 (1929).
17. Gmellin, Natrium, S. 254 (1931).
18. Biltz u. Hansen, Z. anorg. Ch. 127, 18 (1923).
19. Chail u. Doerpke, Z. Elektroch. 37, 357 ((1931)).

Поступило в Редакцию

25 мая 1934 г.



## ИЗУЧЕНИЕ ПИРОГЕНЕТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ УПЛОТНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

## II. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И РАСПАД ЭТИЛЕНА

М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина

Гос. ин-т высоких давлений

Несмотря на то, что способность олефиновых углеводородов к уплотнению при нагревании была установлена давно<sup>2</sup> и в литературе имелся целый ряд посвященных этому вопросу работ<sup>3-5</sup>, только в последние годы стали появляться следования, проливающие свет на механизм этих реакций. Так, Пиз, изучая процесс полимеризации этилена при атмосферном давлении<sup>6</sup> и под давлением до 10 атмосфер<sup>7</sup>, показал, что реакция протекает преимущественно гомогенно и имеет кинетический порядок, приближающийся ко второму. Им же были указаны особенности реакции полимеризации, заключающиеся, по его мнению, в своеобразной энергетической характеристике механизма этого процесса.

Задачей настоящей работы было изучение механизма полимеризации в условиях высоких давлений, что должно было дополнить данные исследований Пиза<sup>6,7</sup> и предыдущей работы одного из нас<sup>8</sup>, а также продолжить изучение в отношении высших мономеров этилена различного строения. Кроме того, представлялось желательным проверить возможность глубокого распада олефинов с выделением свободного углерода.

## Аппаратура и методика

Опыты проводились в ранее описанной одним из нас изотермической бомбе<sup>1,9</sup>, доказавшей возможность с большой точностью вести кинетические измерения, несмотря на тот факт, что метод исследования. Этилен получался из чистого этилового спирта по Ипатьеву, бомба промывалась и содержал 97-98%  $C_2H_4$ . Веска этилена бралась непосредственным взвешиванием бомбы на контрольных весах, допускавших возможность взвешивания с точностью до 0,01 г предметов с общим весом до 50 кг. Количество оставшегося газа в бомбе определялось и весовым и объемным путем. Газ анализировался по содержанию высших олефинов по видоизмененному методу А. Ф. Добрянского дробным поглощением серной кислотой<sup>10</sup>, а этилен поглощением бромной водой.

В виду того, что сернокислотный анализ не позволяет определить отдельно присутствие пропилена и нормальных бутиленов, для нескольких опытов была также сделана разгонка на приборе Подбильняка. Во всех случаях по характеру кривой разгонки (см. рис.) ни анализом узкой фракции, собранной в температурных пределах между точками кипения этилена и бутиленов, обнаружить углеводороды с атомами углерода не удалось. Поэтому высшие олефины в газе принимались всюду в качестве первичного продукта полимеризации бутиленов.

В отдельных опытах делался полный анализ по Гомпелю с применением бюреток особой конструкции, практически полностью устраняющих вредное пространство в капиллярах; углеводород определялся поглощением металлическим палладием на холоду; предельные углеводороды

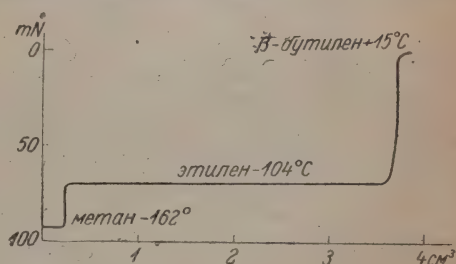


Рис. 1. Типичная кривая разгонки газа после опыта на приборе Подбильняка.

роды сжигались над окисью меди, что давало представление о соотношении количеств метана и высших предельных углеводородов<sup>11</sup>.

Основная величина—количество прореагировавшего этилена—после тщательного сравнения различных методов учета материального баланса опытов определялась по разности между весами загруженного и выгруженного газа (жидкие полимеры) с добавкой веса больших количеств бутенов, находившихся в газе в качестве низших продуктов уплотнения (по данным анализа остаточного газа).

Продолжительность опыта вычислялась аналогично предыдущей работе<sup>1</sup>, исходя из  $E = 38\,000$  кал.

Проверка гомогенности течения процесса уплотнения. Ввиду того, что, наряду с данными Пиза<sup>7</sup>, указывающими на гомогенность полимеризации этилена, в литературе имеются наблюдения каталитического воздействия глинозема, фторида<sup>12, 14, 15</sup>, железа<sup>16</sup> и др., были поставлены опыты для экспериментальной проверки этого момента в условиях высоких давлений и температур. Приведенные в табл. 1 данные, как и следовало ожидать, показали, что влияние применения

ТАБЛИЦА 1  
Каталитическое воздействие

№ оп.	Т°	Катализатор	Исходн. кон-центр. этилена г-мол/л	Продолж. опыта в мин.	Образовалось в %		К·10 <sup>3</sup>	Примечания
					C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	жидких полимеров		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	340	Пустая железн. бомба	3,14	31,0	(0,4)	14,4	1,6	<sup>1</sup> Металл вводился
2	340	То же с пластиной из меди <sup>1</sup>	3,10	30,0	1,4	11,5	1,5	расчета увеличения
3	340	То же с никкелев. проволокой <sup>1</sup>	3,07	28,5	1,1	11,6	1,6	метрической поверхности, равной 2-кратной внутренней поверхности бомбы
4	370	Пустая хромир. бомба	3,28	19,3	2,6	29,8	6,2	<sup>2</sup> То же самое, по
5	370	То же с медной пласт. <sup>2</sup>	3,11	21,8	3,8	26,6	5,4	расчета 4-кратной по
6	370	То же с железной пласт. <sup>2</sup>	2,90	19,3	2,9	21,3	5,3	ности
7	370	То же с окисью цинка <sup>3</sup>	3,30	20,0	5,4	23,1	5,2	<sup>3</sup> Катализатор вво
8	370	То же с флоридом <sup>3</sup>	3,24	20,9	4,7	28,2	5,9	ся в гилзе из мед
9	370	То же с актив. углем <sup>3</sup>	3,16	20,5	5,5	27,1	7,2	сетки в количестве 3
10	370	То же с актив. углем <sup>3</sup>	3,20	20,3	4,9	26,4	5,8	

катализаторов невелико и, в частности, в отношении железа практически не проявляется. Этот результат, на первый взгляд противоречащий наблюдениям Уокера<sup>13</sup>, может быть объяснен тем, что высокая температура и большая концентрация реагирующих молекул обуславливают настолько значительную скорость реакции в объеме, что удельный вес реакции на поверхности железа и других примененных контактных веществ оказывается относительно весьма малым. Лишь в отношении фторида наблюдалось некоторое увеличение скорости полимеризации, отмеченное в аналогичных условиях одним из нас ранее<sup>8</sup>.

Заключение о практической неактивности в условиях высоких давлений остальных испытанных контактных материалов вполне совпадает также с данными Денста<sup>14</sup>, Хага и Уилера<sup>17</sup>, не обнаруживших заметного изменения процесса полимеризации этилена под действием футеровок из различной стали, алюминия и меди. Не оказывая влияния также увеличение поверхности меди. К тому же выводу пришли Игло<sup>18</sup> и Шаад<sup>18</sup> относительно действия глинозема. Неактивность последнего, а также активированного угля была отмечена также одним из нас раньше<sup>8</sup>.

Таким образом, после установления практического отсутствия влияния ст

акционной бомбы, в дальнейшем представлялось возможным, изучая в последней кинетику процесса, говорить лишь о гомогенных реакциях полимеризации пренебрегая возможностью их гетерогенного протекания.

Кинетический порядок и механизм реакции полимеризации. Приведенные в табл. 2 данные опытов, поставленных в аналогичных условиях,

ТАБЛИЦА 2  
Влияние продолжительности

Т°	Продолж. в мин.	Исходн. кон- центр. $C_2H_4$ в 2 мол/	Образова- лось в вес. %		Средняя скорость $K_{cp} = \frac{x}{C \cdot t} \cdot 10^3$	$K_2 = \frac{x}{C \cdot t(1-x)} \cdot 10^3$	$K = \frac{x}{C \cdot t(1-x)^{1/2}} \cdot 10^3$
			$C_4H_8$	жидких полиме- ров			
2	3	4	5	6	7	8	9
370	19,3	3,28	2,6	29,8	5,1	7,6	6,2
370	29,6	3,43	2,5	45,0	4,7	8,9	6,4
370	61,8	3,32	2,1	69,9	3,5	12,3	6,6

с изменяющейся продолжительностью, показывают, что средняя скорость реакции, т. е. среднее количество этилена, реагирующее в единицу времени за все время реакции (гр. 7) \* с углублением процесса падает, а константа скорости (гр. 8), численная по бимолекулярному закону \*\*, растет. Объяснение этого явления заключается, повидимому, в протекании вторичных реакций уплотнения этилена первичными продуктами полимеризации, что и должно было привести к росту молекулярной константы с углублением процесса.

За недостаточностью экспериментальных данных о вторичных реакциях впрямую получения таковых, мы воздержались от вывода кинетического уравнения, описывающего эти явления, и потому в последующих опытах были приняты меры к сохранению сравнительно небольшой глубины превращения, где вторичные реакции еще не так отражались на значениях констант скорости, и в серии подбирались опыты с возможно более близким процентом подвергнувшегося уплотнению этилена. Для компенсации же небольших отклонений, неизбежных при статическом методе изучения, применялось эмпирическое уравнение

$$K = \frac{x}{Ct(1-x)_2}$$

удовлетворительно описывающее замедление реакции в связи с понижением концентрации этилена даже при значительном углублении реакций (см. гр. 9 табл. 2).

Для подтверждения второго кинетического порядка первичной реакции были поставлены опыты с различной исходной концентрацией этилена.

\*  $K_{cp}$  в гр. 7 табл. 2 вычислялось по уравнению

$$K_{cp}^{пн} = \frac{x}{Ct}$$

где  $x$ —часть прореагировавшего этилена от исходного количества,  $t$ —время в минутах,  $C$ —исходное количество 2-молей этилена в литре.

\*\* Константа скорости реакции 2-го порядка  $K_2$  вычислялась по формуле

$$K_2 = \frac{x}{Ct(1-x)}$$

при тех же обозначениях.



Как показывают данные табл. 3, константа вычисленная как по обычной формуле бимолекулярного закона  $K_2$ , так и по упомянутой выше формуле, учитывающей влияние на нее глубины превращения, в первом приближении оказывается почти постоянной при изменении начальной концентрации от 1,80 до 5,24 грамм-мол в литре. Рабочее давление в последнем случае доходило до 250 атм.

ТАБЛИЦА 3  
Определение порядка реакции

№ оп.	Т°	Продолж. в мин.	Исходная концентр. $C_2H_4$ г-мол/л	Образовалось в %		$K_2 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$
				$C_4H_8$	жидких полимеров		
1	2	3	4	5	6	7	8
13	370	29,6	1,80	3,2	27,8	8,4	7,0
11	370	29,6	3,43	2,5	45,0	8,9	6,4
14	370	30,9	5,24	1,95	49,3	6,5	4,6

Таким образом, при высоких давлениях формально подтвердились наблюдения Пиза, установившего наличие 2-го кинетического порядка под давлениями от 2 до 10,0 атм.

Влияние температуры. Приведенные в табл. 4 данные опытов, полученные при различных температурах и продолжительностях, обеспечивающих пр

ТАБЛИЦА 4  
Влияние температуры

№ оп.	Т°	Продолж. в мин.	Исходная концентр. $C_2H_4$ г-мол/л	Образовалось в %		$K \cdot 10^4$	$\lg K \cdot 10^4$	
				$C_4H_8$	жидких полимеров		эксперим.	вычисл.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	315	234	3,18	3,5	20,3	3,66	0,564	0,57
16	320	186	3,20	5,4	19,6	4,85	0,686	0,69
17	330	118,4	3,43	2,9	26,1	8,48	0,928	0,93
18	340	76,6	3,22	2,9	26,2	14,03	1,147	1,15
19	350	47,8	3,30	3,5	26,0	22,3	1,348	1,36
20	360	22,6	3,38	4,3	21,5	39,3	1,594	1,58
44	370	19,3	3,28	2,6	29,8	62,3	1,794	1,79
21	375	16,9	3,20	2,6	31,2	76,7	1,885	1,89
22	380	13,9	3,26	2,9	28,1	85,0	1,930	1,99

мерно одинаковую глубину превращения (25—30%), дают зависимость скорости полимеризации этилена от температуры. Полученные значения константы в координатах  $\lg K \frac{1}{T}$ , укладываются на прямую линию, которая дает возможность вычислить энергию активации

$$E = \frac{4,57 (\lg K_1 - \lg K_2) T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} = 38\,400 \pm 200.$$

Принимая во внимание поправку на изменение с температурой скорости молекул, получим величину энергии активации  $E = 37\,700$  кал.

Эта величина превышает найденную Пизом для той же реакции:  $35\,000$  кал.<sup>7</sup>. Однако последний для расчета констант скорости реакции при различной температуре пользовался формулой

$$K_{\text{Пиз}} = \frac{x}{P_k (1-x)},$$

$P$  — экспериментально наблюдаемое начальное давление в приборе при температуре реакции. Таким образом, концентрация молекул этилена в единице объема при том же давлении изменялась в зависимости от температуры (пренебрегая отклонением от законов идеальных газов) по уравнению

$$C_t = C_0 \frac{273}{T},$$

$C_0$  — концентрация при температуре реакции и давлении  $P$  и  $C_0$  — концентрация при  $0^\circ$ .

Следовательно, пересчитывая константы Пиза на константы, отнесенные к постоянным концентрациям  $K'$ , получим

$$K' = K_{\text{Пиз}} aT.$$

$$E_{\text{испр.}} = E_{\text{П}} + \frac{4,58 \lg \frac{T_2}{T_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 35\,000 + \frac{4,57 (\lg 773 - \lg 623)}{10^{-3} (1,605 - 1,294)} = 36\,300 \text{ кал.}$$

Однако и эта цифра оказывается пониженной, по сравнению с полученным в настоящей работе значением\*.

Экспериментальные данные табл. 4 позволяют вывести следующее, хорошо согласующееся с опытом уравнение для величины константы скорости полимеризации этилена (часть в минуту при концентрации, равной 1 грамм-молей в литре).

$$\lg K = 10,85 - \frac{8,400}{T},$$

$T$  — абсолютная температура в градусах Кельвина.

Поскольку процесс полимеризации этилена течет гомогенно, представляет особый интерес сравнение абсолютных величин, полученных констант скорости реакции с данными Пиза. Сделав пересчет экспериментальных данных Пиза, получим (для опыта, хорошо укладывающегося на прямую, описывающую в координатах  $\lg K / T$  температурную зависимость) следующее значение константы скорости, полученной в тех же единицах, какие приняты в настоящей работе. Для температуры в  $375^\circ$  имеем:

Пизу

$$K_{375} = 13,5 \cdot 10^{-3}$$

нашим данным

$$K_{375} = 7,7 \cdot 10^{-3}.$$

Принимая во внимание приближенность пересчетов констант, а также известные трудности точного определения истинной температуры и времени пребывания эти-

\* К моменту сдачи настоящей статьи в печать была получена работа Сторча<sup>41</sup>, который, изучая кинетику полимеризации этилена, тщательно освобожденного от примеси кислорода, получил значение для  $E = 42\,000$  кал. Автор объясняет расхождение своей цифры с Пизом предположением, что последний работал с этиленом, содержащим кислород, являющийся сильным активатором полимеризации. Последний вывод, согласующийся с наблюдениями Ленера<sup>19</sup>, не исключает вероятность того, что полученное в настоящей работе кажущееся значение для  $E$  обусловлено наличием небольшой примеси кислорода.

лена в зоне реакции как в наших условиях, так, тем более, в приспособленной динамического метода аппаратуре Пиза, делать заключения относительно полного расхождения затруднительно. Однако можно высказать предположение о том, что оно не является результатом лишь экспериментальных погрешностей, а отражает указанные ниже особенности механизма самой реакции. Это предположение подтверждается также значениями константы скорости полимеризации, приведенными в табл. 3 настоящей работы, где с уменьшением концентрации этилена наблюдается некоторое повышение величины  $K$ , которое при малых концентрациях, применительно к Пиза, могло привести к полученному последним высокому значению.

В качестве моментов, могущих осложнить кинетику реакции, можно предположить, например, влияние незначительной примеси кислорода, который, по наблюдениям Ленера, может активировать реакции полимеризации олефинов<sup>19</sup>. Предположенное в дальнейшем изучение процесса при более низких концентрациях этилена может пролить свет на сущность этого явления.

Полученная нами величина энергии активации должна была в значительной мере изменить найденное Пизом соотношение величин экспериментальной константы скорости полимеризации и теоретически вычисленной из молекулярно-кинетических представлений.

Количество эффективных столкновений в 1 мл в секунду при концентрации равной 1 грамм-молю в литре, определится уравнением

$$Z_{эфф} = \frac{\sqrt{2}}{2} n^2 \pi \sigma^2 \bar{u} e^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $n$  — количество молекул этилена в 1 мл =  $6,06 \cdot 10^{20}$ ,

$\sigma$  — средний диаметр молекулы, принятый по Тоширо Титани<sup>20</sup> равен  $3,62 \cdot 10^{-8}$  см

$\bar{u}$  — средняя скорость молекулы, вычисленная по уравнению

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 7,58 \cdot 10^4 \text{ см/сек}^{-1}.$$

Отсюда константа скорости в секунду определится:

$$K = \frac{2Z_{эфф}}{n},$$

так как при каждом эффективном столкновении реагируют две молекулы.

Следовательно, окончательно для величины константы, принятой в настоящей работе, имеем (для оп. при 375°)

$$K = 60 \sqrt{2} n \pi \sigma^2 \bar{u} e^{-\frac{E}{RT}} = 60 \sqrt{2} \cdot 6,06 \cdot 10^{20} \cdot 3,14 \cdot 3,62^2 \cdot 10^{-16} \cdot 7,58 \cdot 10^4 \cdot 10^{-\frac{37700}{4,57 \cdot 648}} = 3,1$$

против  $7,7 \cdot 10^{-3}$ , полученной экспериментально.

Таким образом, на 400 активных столкновений только одно приводит к реакции в действительности.

Полученная нами величина, хотя и много ниже, чем по Пизу (2000), но указанное последним несоответствие между опытным и вычисленным значениями константы скорости остается в силе.

Не подвергая здесь более подробному обсуждению предположений Пиза об энергетической картине механизма реакции, связанного с передачей энергии, и предполагая сделать в последующих работах после накопления экспериментального материала с другими олефинами, отметим лишь следующее.

Как показывают данные опытов, концентрация первичного продукта полимеризации — бутилена — остается в продуктах реакции весьма низкой, в среднем не превышающей 10% от всего прореагировавшего количества. Принимая во внимание



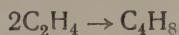
е, что скорость полимеризации, как показали наши опыты\*, а также данные стера<sup>21</sup>, для высших гомологов значительно меньше, чем для этилена, следовательно, что скорость уплотнения этилена с бутиленом также будет меньшей во всяком случае, не большей. В таком случае концентрация бутилена должна быть значительно более высокой, чем наблюдается. Не должны были бы также зовываться в значительных количествах более высокомолекулярные продукты тнения. Последние же являются в жидких продуктах реакции преобладаю- и (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5  
Анализ продуктов полимеризации

Образцы	Фракция °С	Колич. в %	$d_4^{15}$		Анилиновая точка		Бромное число	Содерж. непре-дельн. по сульфиров.	Содерж. предель-ных углеводоро-дов
			Исходн.	После суль-фиров.	Исходн.	После суль-фиров.			
из опытов при температурах 330—350° (54,4 г)	До 60	7,8	0,7009	—	—	78,4 <sup>1</sup>	122,7	78,0 <sup>1</sup>	22,0
	60—90	2,6	—	—	—	75,6 <sup>1</sup>	127,0	65,1 <sup>1</sup>	34,9
	90—122	8,2	0,7296	0,7022	32,7	69,8	119,3	73,0	27,0
	122—150	8,3	0,7476	0,7204	41,6	71,2	108,8	78,3	21,7
	150—200	16,2	0,7691	0,7529	52,2	77,2	80,5	70,8	29,2
	200—250	17,2	0,7927	0,7787	65,0	83,4	60,7	61,9	38,1
	250—300	14,2	—	—	80,0	85,8	39,6	54,0	46,0
	Остаток	23,7	0,8107	—	—	—	28,5	—	—
из опытов при температуре 360—380° (152,0 г)	До 60	5,7	0,6770	—	—	78,4 <sup>1</sup>	118,0	78,0 <sup>1</sup>	22,0
	60—90	10,6	0,7000	—	—	75,6 <sup>1</sup>	116,9	65,1 <sup>1</sup>	34,9
	90—122	9,6	0,7263	0,7072	37,3	69,4	107,4	71,0	29,0
	122—150	10,8	0,7500	0,7318	44,6	71,4	89,1	62,6	37,4
	150—200	17,7	0,7733	0,7546	52,2	75,0	67,4	61,4	38,6
	200—250	19,5	0,8015	0,7838	62,2	83,6	47,2	59,0	41,0
	250—300	14,4	0,8223	0,8023	75,0	85,4	35,4	56,4	43,6
	Остаток	11,6	0,8524	—	—	—	21,1	—	—

Для объяснения указанного противоречия следует заключить, что процесс полимеризации нельзя рассматривать как простую консекутивную реакцию. Пови- му, всякая первоначально образовавшаяся молекула бутилена, несущая в себе рвый момент энергии активации + выделившуюся энергию эктозермической ции уплотнения, оказывается также активной молекулой, способной почти при юм последующем столкновении вновь вступить в реакцию.

Таким образом, высказанная Пизом<sup>6</sup> гипотеза образования в качестве пер- ого продукта полимеризации этилена насыщенной энергии квази-молекулы лена



дит себе подтверждение. Намеченная же Пизом схема дальнейшего превраще- этой квази-молекулы должна быть дополнена реакцией вторичной полимеризации с самим этиленом, так и с продуктами его уплотнения<sup>30</sup>.

Химизм реакций полимеризации. Согласно опубликованным ранее ым исследования жидких продуктов полимеризации этилена 3,8, последние ствляют собой сложную смесь, содержащую углеводороды всех четырех основ-

\* См. статьи 3 и 4 в настоящем и следующих номерах журнала.

\*\* Фракции до 60° и 60—90° из обоих образцов перед сульфированием были слиты ьше обрабатывались вместе.

ных классов. Однако большая глубина процесса и высокая температура приводят к столь значительному позднему превращению первичных продуктов полимеризации, что по этим данным судить о химизме первичных реакций не представляется возможным.

В виду этого, полученные в настоящей работе жидкие конденсаты были собраны вместе в виду двух образцов: 1) продуктов, образовавшихся при более низкой температуре ( $330-350^\circ$ ) в количестве 56,5 г, и 2) и при более высокой ( $360-380^\circ$ ) в количестве 152 г. Оба образца были тщательно разогнаны на фракции и подвергнуты анализу.

Проба получения твердых формалитов из фракций  $60-90^\circ$ ,  $90-122^\circ$ ,  $122-150^\circ$  обоих образцов дала отрицательный результат. Также не удалось получить из соответствующих фракций динитробензола и его гомологов. Таким образом следовало заключить, что в первичных продуктах уплотнения ароматические углеводороды отсутствуют.

Дальнейший анализ жидких продуктов заключается в том, что после определения уд. веса, бромного числа по Мак-Иллинею в видеизменении Агостины<sup>22</sup> и максимальной анилиновой точки<sup>23</sup>, каждая из фракций обоих образцов подвергалась обработке смесью серной кислоты и фосфорного ангидрида по Кэтивинкелю. После количественного отделения углеводородного слоя последний перегонялся для отделения основной фракции от полимеров (последние составляли от 42 до 58%) и остаток прибавлялся при расчете к поглощенной кислотой частью. Для промытого и высушенного продукта перегонки вновь определялись уд. веса и анилиновые точки.

Бромные числа и результаты сульфирования дают представление о концентрации непредельных углеводородов по фракциям, а анилиновые точки уд. в. продуктов после удаления непредельных могут служить для установления характера насыщенных углеводородов.

Данные анализа конденсатов приведены в табл. 5.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что, как указывалось выше, большая часть продукта отвечает высококипящим углеводородам. В особенности это характерно для низкотемпературных опытов, где более 70% кипит выше  $150^\circ$ , т. е. главная часть продукта отвечает углеводородам, имеющим более восьми атомов углерода. Некоторое понижение величины остатка, кипящего выше  $300^\circ$  у конденсата высокотемпературной серии, повидимому, следует объяснить обратимостью реакции полимеризации высокомолекулярных олефинов. Так, например, С. В. Леонидовым и Г. Г. Коблянским было показано, что полимеры изобутилена способны деполимеризоваться и при значительно более низких температурах<sup>24</sup>.

Весьма существенным является тот факт, что, в отличие от старых наблюдений<sup>3,8</sup>, главными продуктами уплотнения этилена являются непредельные углеводороды (ок. 75%). Этот факт вполне согласуется с недавно опубликованной работой Гайера, изучавшего каталитическую полимеризацию пропилена<sup>25</sup>.

Далее, из сравнения данных анализа образцов I и II (гр. 8 и 9) следует, что для опытов при более высокой температуре содержание непредельных веществ несколько ниже, чем в соответствующих фракциях низкотемпературных конденсатов.

Отсюда можно заключить, что процессы, приводящие к образованию насыщенных углеводородов, имеют более высокий температурный коэффициент.

Согласно имеющимся в литературе данным<sup>3</sup>, следовало ожидать, что эти процессы должны являться реакцией образования полиметиленов за счет замыкания олефинов в нафтенное кольцо. Однако приведенные в табл. 5 данные заставляют предполагать, что образование нафтенных в качестве первичных реакций уплотнения этилена, если и имеет место, то лишь в незначительной степени. Удельная предельная часть (гр. 5), по крайней мере для более легких фракций, в среднем отвечает таковой для углеводородов с открытой цепью. Столь же показательными являются весьма высокие анилиновые точки (гр. 7). Насколько можно судить по



ко не полным литературным данным об анилиновых точках индивидуальных водородов, можно предполагать наличие здесь преимущественно парафинов изо-  
26, 27  
рения

Для проверки возможности удаления смесью Каттвинкеля из полимеризата не-  
ших количеств нафтенов была проведена последовательная обработка фракций полиме-  
та пропилена (этиленового продукта в достаточном количестве не оставалось) в одной пробе  
ью Каттвинкеля, в другой чистой серной кислотой уд. в. 1,83.

ТАБЛИЦА 6

Фракция °С	Чем обра- ботано	Анилиновая точка		
		1-я обра- ботка	2-я обра- ботка	3-я обра- ботка
150—200	Каттвинк.	75,0	75,0	—
150—200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,83	72,0	75,0	75,0
200—250	Каттвинк.	80,8	80,8	—
200—250	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,83	78,0	80,5	80,8

Как показывают данные табл. 6, в обоих случаях были получены одинаковые конечные  
чины анилиновых точек, и, следовательно, смесь Каттвинкеля практически не затра-  
ла предельных углеводородов полимеризата.

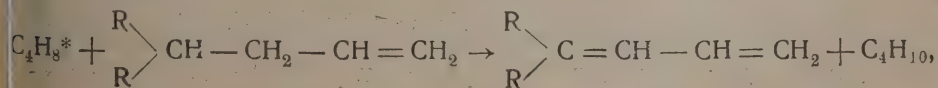
Попытка обнаружить циклические углеводороды в неопределенной части также  
и отрицательные результаты. Так, для обоих образцов конденсата из соответствую-  
их фракций не удалось получить нитрозатов циклогексена и его гомологов.

Цитированная выше работа Га й е р а<sup>25</sup> также приводит к выводу, что в про-  
ге полимеризации пропилена, по крайней мере во фракциях, кипящих ниже 150°,  
ические углеводороды отсутствуют.

Расхождение этих выводов со старыми данными Ипатьева<sup>3</sup> и одного из  
должно быть объяснено тем, что в условиях более высоких температур и боль-  
продолжительности пребывания продукта в зоне реакции могли в значитель-  
мере происходить вторичные реакции термического разложения и уплотнения  
продуктов первичной полимеризации, которые и могли привести к образованию  
нафтенов. Что же касается нахождения значительного количества ароматических  
углеводородов<sup>8</sup> в продуктах уплотнения олефинов газов крекинга, то здесь, пови-  
дому, следует видеть главную причину в малой точности примененного в работе  
коэффициентов<sup>4</sup> Тиличьева и Масиной<sup>31</sup>. Так например, сделанный  
этим методом поверочный расчет по данным анализа фр. 95—122° обр. I из  
м. 5 дал 20% содержания ароматических углеводородов, в то время как таковые  
могли быть обнаружены даже качественно.

Наибольший интерес представляет собой вопрос происхождения насыщенных  
углеводородов. Поскольку малая глубина превращения обуславливает минимальное  
разделение побочных реакций, теоретически при отсутствии циклизации предельные  
углеводороды не должны были бы образовываться вовсе.

Несомненное присутствие в легких фракциях парафиновых углеводородов тре-  
ило, таким образом, соответствующего обеднения водородом других продуктов.  
астности, представляется возможным образование двуэтиленовых углеводородов,  
пример по схеме:



звездочкой отмечена активная квази-молекула бутилена (см выше).

Некоторым подтверждением наличия подобных реакций является сравнение



данных определений содержания непредельных углеводов во фракциях полимеризата методом бромного числа присоединения и обработкой серной кислотой.

Как показывают цифры табл. 7, непредельность фракций, вычисленная по бромному числу и экспериментально найденному молекулярному весу (криоскопическим) обычно превышает содержание непредельных углеводов, определяемое вторым способом.

ТАБЛИЦА 7  
Непредельных жидких полимеров

Образец	Фракция °С	Бромн. число С	Молек. вес М	Содержание непредельных в %	
				С.М 160	По данным сульфирования
I: из опытов при более низкой температуре (330—350°)	90—122	119,3	113	84,3	73,0
	122—150	108,8	130	88,5	78,3
	150—200	80,5	163	82,0	70,8
	200—250	60,7	201	76,2	61,9
	250—300	39,6	240	59,4	54,0
	выше 300	28,5	380	67,7	—
II: из опытов при более высокой температуре (360—380°)	90—122	107,4	118	79,0	71,0
	122—150	89,1	133	74,1	62,6
	150—200	67,4	145	61,0	61,4
	200—250	47,2	198	58,5	59,0
	250—300	35,4	252	55,8	56,4
	выше 300	21,1	390	51,5	—

Проверка обоих методов на синтетическом амиле и диизобутилене так расхождения не дала, и поэтому, несмотря на малую точность определения, полученные данные, повидимому, не являются случайными и могут быть объяснены присутствием двуэтиленовых углеводов.

Для выяснения строения первичных продуктов полимеризации этилена собранные при разгонке газов нескольких опытов на приборе Подбильняка бутиленовые фракции подвергались сернокислотному анализу<sup>10</sup>. Содержание изобутилена оказалось равным 8—10% от общего содержания бутиленов. Таким образом, основным продуктом первичной полимеризации является не изобутилен, как предполагали А. Д. Петров и И. З. Иванов<sup>32</sup>, а нормальные бутилены. Судя по разгонкам на приборе Подбильняка (см. рис. 1) образуется преимущественно псевдобутилен.

Что касается высококипящего остатка полимеризата, то особенный интерес представляло выяснение его способности вызывать образование нерастворимых высокомолекулярных соединений „карбонидов“, играющих столь серьезную отрицательную роль при техническом осуществлении крекинг-процесса. В виду того же, что наибольшая способность к реакциям глубокого уплотнения и коксообразованию обычно приписывается полиароматическим углеводородам, была сделана попытка обнаружить последние в высокомолекулярном остатке продукта полимеризации в виде пикриатов. Однако ни при обработке водным раствором пикриновой кислоты, ни при длительном нагревании со спиртовым раствором образование пикриатов обнаружено не было. Таким образом, ароматизация не происходила и в отношении высокомолекулярных продуктов уплотнения.

Средний мол. вес остатка, кипящего выше 300°, равен 380—390, т. е. углеводороды в среднем отвечают содержанию 27 атомов углерода.

## Распад этилена

Способность этилена к разложению с выделением в качестве побочного продукта термополимеризации сажеподобного угля была наблюдаема одним из нас<sup>8</sup> и более подробно изучалась Денстаном, Хагом и Уилером<sup>17</sup>. Последние исследователи подвергали также специальному изучению процесс разложения этилена со взрывом, впервые описанный Смоленским<sup>33</sup> и Уотерменом Беркиным<sup>34</sup>. Однако сущность и закономерности, управляющие этим процессом, остались невыясненными.

Поскольку это направление реакции представлялось весьма важным для освещения участия реакций распада в процессе коксообразования при крекинг-процессе, всех наших опытах велось наблюдение над отложением угля. Полированные внутренние стенки бомбы давали возможность перед каждым опытом полностью стирать даже следы угольного налета и, таким образом, контролировать это явление. Однако, несмотря на то, что во всех опытах на стенках и кармане для термометра наблюдалось образование угольного налета, количественно установить закономерности этого процесса все же не удалось, так как извлечение и взвешивание угольной пыли было сопряжено с трудно учитываемыми потерями, которые при малом количестве угля в несколько десятков миллиграммов сводили к нулю количественную ценность определения. Поэтому нами были сделаны попытки усилить течение этой реакции для достижения большей глубины превращения. Для этого были поставлены опыты при более высокой температуре. Однако при попытках достигнуть температуры в 450° неизменно происходило упомянутое выше мгновенное разложение этилена со значительным поднятием температуры и давления. При вскрытии реакционного пространства бомбы оказывалось заполненным тонкодисперсной сажей. Опытные данные приведены в табл. 8.

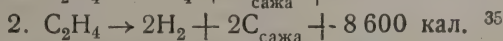
ТАБЛИЦА 8  
Разложение этилена со взрывом

№ оп. . . . .	23	24	25
Навеска в г . . . . .	61,5	28,0	28,0
Содержание C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> в навеске в % . . . . .	91,0	94,8	94,8
Температура начала взрыва . . . . .	?	ок. 400°	ок. 400°
Получено газа в л при 0° . . . . .	52,4	21,2	21,7
Образовалось сажи в г . . . . .	20,9	11,0	11,6
Состав газа в объемн. %			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	3,4	18,5	12,7
CH <sub>4</sub> . . . . .	43,9	54,1	62,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	1,7	—	—
H <sub>2</sub> . . . . .	25,4	20,6	19,9
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	1,3	0,2
CO . . . . .	6,5	0,7	0,7
O <sub>2</sub> . . . . .	0,1 <sup>1</sup>	0,3 <sup>1</sup>	—
Остаток (N <sub>2</sub> ) . . . . .	19,0 <sup>2</sup>	4,5	4,3

Примечание. <sup>1</sup> Газы хранились перед анализом в газометрах над водой, и присутствие O<sub>2</sub> следует отнести за счет растворенного в запирающей воде кислорода.

<sup>2</sup> Большой остаток после анализа газа оп. 23 объясняется меньшей чистотой исходного этилена и, возможно, некоторой неполнотой сжигания над CuO.

При пересчете полученных данных на молярные соотношения в пределах ошибки определений оказывается, что реакция протекала по двум направлениям:



с образованием продуктов разложения в стехиометрических количествах.



Являясь в обоих случаях экзотермическими реакциями, при наличии необходимых условий процесс распада, вообще говоря, может принять адиабатный характер. Таким образом, вероятный механизм разложения этилена можно себе представить следующим образом. Большая величина энергии активации побочной реакции распада этилена обуславливает в условиях обычных опытов полимеризации лишь весьма небольшой удельный вес этого процесса. Очевидно, что выделяющаяся теплота реакции успевает при этом рассеяться, не вызывая адиабатного течения процесса. Однако при нагревании до более высокой температуры при той же концентрации этилена количество „горячих“ (активированных) молекул оказывается достаточно большим, чтобы равномерного рассеивания теплоты реакции не произошло, чтобы образовалась взрывная волна теплового типа.

Таким образом, способность этилена к прямой реакции распада с выделением свободного углерода при сравнительно низкой температуре заставляет предположить, что в условиях крекинга в процессе коксообразования фигурируют не только реакции пирогенетического уплотнения, как утверждают Саханов и Тиличев, но в известной степени справедливы представления авторов более ранних работ о механизме крекинга<sup>37, 38, 39</sup>.

Правда, процесс отложения углерода в жидкофазном крекинге, протекает весьма не глубоко, но его значение в процессе коксообразования может оказаться значительно шире. Так, в лабораториях I. G. Farbenindustrie было установлено, что некоторые виды отлагающегося при разложении ацетилен графитообразного углерода являются сильными полимеризующими катализаторами<sup>40</sup>. Более того, отлагающийся углерод может оказывать, повидимому, влияние также на самый процесс распада этилена. Так, в упомянутой выше работе Денстан, Хаг и Уилер<sup>17</sup> указывается, что процесс образования угля является „автокаталитическим“. Специальное изучение распада и полимеризации этилена в присутствии различных металлов привело к тому же авторов к выводу, что отложение углерода связано с явлениями гетерогенного катализа. Ими было установлено, что футеровка реакционного пространства медью и, в особенности, специальными гадфильдовскими сплавами (Ega 131 и H. R. 100) при низких температурах сводит отложение угля к минимуму и предотвращает разложение этилена со взрывом при более высоких температурах и давлениях. В упомянутой выше недавно опубликованной работе Иглоффа и Шаада<sup>18</sup> было обнаружено также активирующее разложение этилена со взрывом действием смешанного катализатора  $4\text{NiO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ .

Проведенные нами со специальной целью подтвердить эти выводы опыты при  $370^\circ$  показали, что в зависимости от материала гладких помещаемых в реактор термическую бомбу металлических пластин, налет углерода имеет различную плотность. Наименьшее количество углерода наблюдалось в случае медных и алюминиевых пластин. Однако, как упоминалось выше, количественный учет этого явления не мог быть сделан, и потому вопрос еще требует специального изучения. Следует лишь отметить, что поскольку каталитический характер этого процесса является, повидимому, доказанным, устранение последнего в условиях крекинга становится задачей нахождения таких сплавов, которые плотностью или хотя бы в наибольшей степени устраняли отложение угля на стенках реакционных камер и, в особенности, трубчаток современных крекинг-установок.

### Выводы

1. В условиях высоких давлений и температур процесс полимеризации имеет гомогенный характер и практически не зависит от присутствия Fe, Cu, Ni, Cr, Zr и активированного угля.
2. Подтвержден наблюдаемый Пизом второй кинетический порядок реакции полимеризации этилена.



3. Зависимость скорости полимеризации этилена от температуры определяется уравнением

$$\lg K = 10,85 - \frac{8400}{T},$$

величина энергии активации определена равной 37 700 кал.

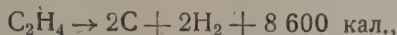
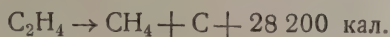
4. Из 400 активных столкновений только одно приводит к реакции.

5. Химический анализ продуктов уплотнения показал следующее: а) ароматические углеводороды отсутствуют, б) полиметиленовые углеводороды, равно как и диоксены, во фракциях до 200° также, повидимому, отсутствуют. Главными продуктами первичных реакций уплотнения являются непредельные углеводороды того ряда и в значительно меньшем количестве изопарафины.

6. Высказано предположение о механизме превращения олефинов в предельные углеводороды за счет отнятия водорода у другой молекулы олефина.

7. Установлено, что этилен в условиях, приближающихся к жидкофазному процессу, способен разлагаться с выделением свободного углерода.

8. При соответствующих температурах и концентрациях  $C_2H_4$  возникает адиабатическое течение реакций



проходящее в виде взрыва.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Краснокутский и М. С. Немцов, Ж. О. Х. 4, 132 (1934). — 2. Day, Chem. J. 8, 153—67 (1886). — 3. В. Н. Ипатьев, Ж. Р. Х. О. 38, 63 (1906); 43, 1420 (1911). — 4. В. Н. Ипатьев и С. В. Рутала, Бер. 46, 1748 (1913). — 5. Wheeler, J. Chem. Soc. 1819—28 (1920). — 6. R. N. Pease, J. Am. Soc. 52, 1158 (1930). — 7. R. N. Pease, там же 53, 613—19 (1931). — 8. В. Н. Ипатьев и М. С. Немцов, Ж. Р. Х. О. 3, 707—713 (1932). — 9. М. С. Немцов и А. В. Фрост, там же 3, 1932). — 10. М. Б. Маркович и В. В. Пигулевский, Нефт. Хоз. 18, 425—44 (1932). — 11. И. С. Динер и В. А. Мацкин, Методика анализа углеводородных газов, (готовлено к печати). — 12. В. Н. Ипатьев, Ж. Р. Х. О. 43, 1420 (1911). — 13. Л. Г. Гуреев, Ж. Р. Х. О. 47, 827 (1915); 48, 837 (1916). — 14. С. В. Лебедев и Филоненко, Ж. Р. Х. О. 54, 223 (1922); 57, 127 (1925). — 15. С. В. Лебедев и Г. Г. Коблянский, Ж. Р. Х. О. 61, 9176 (1929). — 16. Walker, J. Phys. Chem. 31, 981 (1927). — 17. A. E. Dunlop, T. N. Hague and R. V. Wheeler, J. Soc. Chem. Ind. 51, 131—133 (1932). — 18. Egloff, R. Shad, J. Inst. Petrol. Technol. 19, 800—811 (1933). — 19. S. Lenher, J. Chem. Soc. 53, 2420, 3737, 3752 (1931); 54, 1830 (1932). — 20. Toshiro Titani, Bull. Soc. of Japan 5, 98—108 (1930). — 21. C. Schuster, Zts. Elektroch. 38, 618 (1932). — 22. F. Costantini, Ann. Chim. Appl. 19, 241 (1929); 20, 232 (1930). — 23. Standard Methods of Testing Petroleum and its Products, 19 (1929). — 24. С. В. Лебедев и Г. Г. Коблянский, Ж. Р. Х. О. 62, 1051—61 (1930). — 25. F. H. Gayer, Ind. Eng. Chem. 25, 1126 (1933). — 26. W. Graham Edgar, G. Calingaert and R. E. Merker, J. Am. Chem. Soc. 51, 1483, 1484 (1929). — 27. М. Д. Тиличев, Химич. состав нефтей и нефтяных продуктов, стр. 87, М. — Л. (1931). — 28. М. С. Немцов, Бюлл. ГИВД № 4, стр. 6—8 (1934). — 29. М. Д. Тиличев и Н. П. Масина, Химич. состав нефтей и нефт. продуктов, стр. 312, М. — Л. (1931). — 30. А. Д. Петров и И. З. Иванов, Ж. Р. Х. О. 62, 1492 (1930). — 31. С. М. Кривой, Краткий отчет о докладе в Познани, Журн. хим. пром. № 7, 488 (1930). — 32. A. J. Waterman, A. Perquin, J. Inst. Petr. Technol. 17, 506 (1931). — 33. Техн. энцикл. справ. изд. 1, стр. 383. — 34. Н. А. Саханов и М. Д. Тиличев, Крэкинг в жидкой фазе, М. — Л. (1928). — 35. Cross, Handbook of Petroleum. — 36. Сальников, Азерб. Нефт. Хоз. 6, 30 (1926). — 37. Auld and Dunstan, Ind. Eng. Chem. 18, 803 (1926). — 38. Krauch, Petroleum, 25, 699—706 (1929). — 39. H. Storch, J. Am. Soc. 56, 374—375 (1934).

Поступило в Редакцию  
27 мая 1934 г.

## ИЗУЧЕНИЕ ПИРОГЕНЕТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ УПЛОТНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

## III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

*М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина*

Гос. ин-т высоких давлений

Настоящее сообщение является продолжением опубликованной ранее работы по изучению реакции гомогенной полимеризации этилена<sup>1</sup> и посвящено кинетике и механизму термополимеризации следующего гомолога этилена — пропилена.

Если для этилена аналогичные исследования были опубликованы в литературе ранее,<sup>1</sup> то в отношении пропилена работ, посвященных специальному изучению механизма гомогенной полимеризации, не было вовсе.

Исследование пиролиза пропилена Фрея и Смиса<sup>2</sup>, Уилера и Вуда<sup>3</sup>, Хей и Мейнерта<sup>4</sup>, проведенные при высоких температурах (575—950°), обуславливали пренебрежение наряду с реакцией полимеризации также термического распада пропилена и его примеров, что исключает возможность сделать какие-либо количественные выводы. Таким образом, если не считать единичных опытов Денстана, Хага и Уилера<sup>5</sup> и Ленер, преследовавших несколько иные цели, наиболее существенной для освещения поставленной в настоящей работе вопросов является лишь недавно опубликованная статья Гайера<sup>7</sup>, изучавшего каталитическую полимеризацию пропилена под атмосферным давлением при температурах 340—350° в присутствии флорида, алюмосиликата и  $Al_2O_3$ , осажденного на каталитическом носителе. Однако и эта последняя работа преследовала преимущественно препаративные цели, мало освещая механизм реакций.

Аппаратура и методика проведения опытов была описана в предыдущей статье<sup>1</sup>. Лишь в отдельных случаях опыты ставились не непосредственно в изотермической бомбе, а в помещенных в нее толстостенных стеклянных запаянных трубках.

Проведенный контрольный анализ выпущенного после реакции газа (методом фракционированной разгонки<sup>8</sup> с последующим сжиганием фракций над окисью меди) показал практически полное отсутствие в продуктах реакции других газообразных непредельных углеводородов кроме пропилена. Таким образом, вторичные реакции распада продуктов уплотнения с образованием этилена или бутиленов, если это можно было предположить, согласно наблюдениям Сторча, нашедшего в продуктах уплотнения этилена большое количество пропилена<sup>9</sup>, в наших условиях практически не протекали. В виду этого количество прореагировавшего пропилена определялось, как для опытов в бомбе, так и в пробирках непосредственно по весу образовавшихся жидких полимеров, остающихся после выпуска газов.

## Кинетика реакции

Приведенные в табл. 1 экспериментальные данные зависимости скорости реакции от глубины превращения показывают, что константа скорости, вычисленная по уравнению для бимолекулярной реакции, растет с увеличением количества превращенного пропилена.

ТАБЛИЦА 1

Влияние продолжительности

T°	Продолж. в мин. $\tau$	Исходная концентр. пропилена г-мол/л	Образов. жидких продуктов $x$	$K_2 = \frac{x}{C\tau(1-x)} \cdot 10^3$	$K = \frac{x}{C\tau(1-x)^{1/2}} \cdot 10^3$
370	30	3,44	0,150	1,70	1,6
370	62	3,16	0,285	2,0	1,7
370	98	3,32	0,413	2,2	1,7

Применение же найденного нами в предыдущей работе эмпирического уравне-

$$K = \frac{x}{C\tau(1-x)^{1/2}},$$

$C$  — начальная концентрация пропилена в г-молях в литре,  $\tau$  — время реакции в минутах и  $x$  — превращенная часть пропилена, привело, так же как и для полимеризации этилена, к практическому постоянству константы. В виду этого и в дальнейшем для расчетов мы пользовались этим уравнением.

Поставленная для определения порядка реакции серия опытов с изменяющейся начальной концентрацией пропилена (табл. 2) показала, что наблюдаемая этилена формальная близость ко второму кинетическому порядку вполне подтвердилась и в отношении пропилена.

ТАБЛИЦА 2

Определение порядка реакции

T°	Продолж. в мин. $\tau$	Исходная концентр. пропилена $C$	Образов. жидких продуктов $x$	$K \cdot 10^3$	Примечание
370	61	1,61	0,162	1,8	Опыты проводились в хром. бомбе
370	60	3,14	0,314	2,0	
370	62	3,16	0,285	1,7	
370	61	4,50	0,426	2,1	
380	43	2,65	0,294	3,1	Опыты проводились в запаянных стеклянных пробирках
380	43	3,50	0,344	2,8	
390	28	2,66	0,264	4,1	
390	28	3,18	0,335	4,6	
400	26,7	1,23	0,229	7,9	
400	26,7	2,56	0,439	8,5	

Приведенные в табл. 3 результаты опытов, поставленных при разных температурах (в интервале 330—390°) и примерно с равными начальной концентрации пропилена и глубиной превращения, дают возможность вывести зависимость скорости реакции от температуры в виде уравнения

$$\lg K = 10,23 - \frac{8320}{T}.$$



ТАБЛИЦА 3  
Влияние температур

№ оп.	Т°	Продолж. в мин.	Исходная концентр. г-мол/л	Образов. жидких продуктов х	K · 10 <sup>4</sup>	lg K · 10 <sup>4</sup>	
						экспер.	выч.
29	330	361	3,69	0,262	2,74	0,44	0,43
27	340	236	3,02	0,242	3,94	0,60	0,65
33	340	270	3,15	0,299	4,20	0,62	0,65
28	350	144	3,24	0,264	6,58	0,82	0,87
23	360	101	3,11	0,321	12,3	1,09	1,07
31	360	93	3,24	0,316	12,6	1,10	1,07
22	370	60	3,14	0,314	20,0	1,30	1,29
30	370	62	3,16	0,285	17,2	1,24	1,29
46a	380	43	2,65	0,294	30,7	1,49	1,49
46б	380	43	3,50	0,344	28,2	1,45	1,49
47б	390	28	3,18	0,335	46,1	1,66	1,67
48a	400	27	1,23	0,229	78,7	1,89	1,86
48б	400	27	2,56	0,439	84,8	1,93	1,86

Примечание. Опыты 46, 47 и 48 проведены в запаянных пробирках.

Вычисленная отсюда величина  $E = 38\,000$  кал. весьма близка к полученным нами в предыдущей работе значению энергии активации для полимеризации этилена  $38\,400$  кал. (без исправления на изменение скорости молекул от температуры).

Что же касается самой величины скорости полимеризации пропилена, то оказалась значительно меньшей, чем для этилена. Так,

$$\text{при } 330^\circ K_{\text{этил}} = 8,5 \cdot 10^{-4}, \text{ а } K_{\text{проп}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \\ \text{„ } 370^\circ K_{\text{этил}} = 76,7 \cdot 10^{-4}, \text{ „ } K_{\text{проп}} = 20,0 \cdot 10^{-4}$$

Для определения количества реагирующих активных молекул делаем кинетический расчет (аналогично предыдущей работе) для температуры в  $370^\circ$ :

$$K = 60 \sqrt{2 n \pi \sigma^2} \bar{u} e^{-\frac{E}{RT}} = \\ = 60 \sqrt{2} \cdot 6,06 \cdot 10^{20} \cdot 4,08^2 \cdot 10^{-16} \cdot 6,2 \cdot 10^4 \cdot 10^{-\frac{37400}{4,57 \cdot 643}} = 3,3,$$

где  $\sigma$  для пропилена принята, по Тоширо Титани<sup>10</sup>, равной

$$4,08 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \bar{u} = 6,2 \cdot 10^4 \text{ при } T = 643^\circ \text{ и}$$

$$E_{\text{испр}} = E - \frac{1}{2} RT = 38\,000 - 600 = 37\,400.$$

Отсюда имеем  $3,3/2,0 \cdot 10^{-3} = 1600$  или из 1600 активных столкновений лишь одно приводит к реакции, т. е. вероятность реакции для пропилена оказывается примерно в 4 раза меньше, чем при активном столкновении молекул этилена.

Помимо отличия характера распределения энергии в молекулах этилена и пропилена причиной пониженного выхода продуктов реакции для пропилена могут явиться также возникающие при взаимодействии этиленовой связи стерические затруднения за счет наличия метильной группы.

#### Химизм реакции

Образовавшийся в результате приведенных выше опытов жидкий продукт полимеризации (в количестве 145 г) был подвергнут тщательному фракционированию.

идмеровским дефлегматором и полученные фракции были подвергнуты обработке, описанной в предыдущей работе. Результаты приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Анализ продуктов полимеризации пропилена

Фракция С	Ее колич. в весовых %	$d_4^{15}$		Анилин. точка		Молек. вес фракц. М	Бромное число присоединения	Содерж. непред. в %	
		Исходн. фракц.	После сульфир.	Исходн. фракц.	После сульфир.			Бромн. число М	По дан- ным сульфир.
								160	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0— 60	5,3	0,6809	—	26,4	—	(84)	(83,6)	—	159,3
0— 90	16,0	0,6899	0,6887	28,6	69,4	91	85,8	81,9	150,9
0—122	9,4	0,7204	0,7167	35,0	70,2	115	76,5	63,2	106,5
2—150	8,6	0,7525	0,7446	48,4	72,2	128	58,4	(67,4)	73,0
0—200	19,8	0,7754	0,7733	55,0	75,0	150	57,9	36,8	61,8
0—250	25,2	0,8072	0,7993	67,8	80,2	195	48,8	34,2	40,1
0—300	8,3	0,8473	0,8254	80,8	89,8	251	24,0	33,7	15,3
ше 300	3,8	0,8562	—	—	—	—	—	—	—

Данные графы 2 указывают на наличие максимумов в температурных интервалах 60—90° и 150—250°. Первый максимум, судя по константам и бромному числу, отвечает, несомненно, главным образом димерам пропилена—гексиленам, а фракция 150—250°, повидимому, заключают в себе три- и тетрамерные олефины.

Обращает на себя внимание весьма малое количество фракции выше 250° и особенности остатка выше 300°. Аналогичная картина наблюдалась нами в предыдущей работе в отношении продуктов полимеризации этилена при высоких температурах, но в значительно меньшей степени: остаток выше 300° составлял для этенового полимеризата 11,6% вместо 3,8% для пропилена. Повидимому, это явление следует приписать тому, что основные продукты полимеризации пропилена не подвергаются диссоциации, чем полимеры этилена, и равновесие для первых в большей мере сдвинуто в сторону деполимеризации.

Остальные данные таблицы мало отличаются от результатов исследования продуктов полимеризации этилена.

Так, содержание непредельных углеводородов падает с увеличением молекулярного веса полимеров, составляя их главную часть для более легких фракций.

Значения удельных весов и анилиновых точек для предельной части фракций указывают на то, что продукты уплотнения, выкипающие ниже 200°, практически содержат предельных углеводородов циклической структуры. Что же касается не высококипящих продуктов, то использование для определения содержания в них нафтенов величины анилиновых точек, а равно других физических констант не может считаться надежным, и потому заключений в этом отношении пока сделать нельзя.

Сопоставление значений для содержания непредельных углеводородов, полученное исходя из бромных чисел замещения<sup>11</sup> и молекулярных весов (определенных вискозиметрически) (гр. 9), и по данным обработки серной кислотой (гр. 10), совпадает, так же как и в предыдущей работе, с предположением, что низшие фракции содержат некоторое количество диолефиновых углеводородов.

### Выводы

1. Реакция полимеризации пропилена кинетически протекает вполне аналогично этилену и формально имеет также близкий ко второму кинетический порядок.

2. Зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением

$$\lg K = 10,23 - \frac{8320}{T}.$$

3. Величина энергии активации (исправленная) экспериментально определена равной 37 400 кал., что весьма близко к значению = 37 700 кал., найденному ранее для полимеризации этилена.

4. Скорость реакции полимеризации пропилена примерно в 4 раза меньше, чем для этилена.

5. Главными продуктами полимеризации являются олефины и, частично, предельные углеводороды жирного ряда.

6. Газообразные олефины, могущие образоваться в результате разложения пропилена и продуктов его уплотнения, — этилен и бутилены, — не обнаружены.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина, Ж. О. Х. 5, 343 (1935).
2. F. Frey and D. Smith, Ind. Eng. Chem. 20, 948—51 (1928). — 3. R. Wheeler and Wood, Chem. Soc. 1823 (1930). — 4. Hurd and Meinert, J. Am. Soc. 52, 4978—4990 (1930).
5. A. Dunstan, E. Hague and R. Wheeler, J. Soc. Chem. Ind. 51, 131—3 (1932).
6. S. Lenher, J. Am. Soc. 54, 1833 (1932). — 7. F. Gaher, Ind. Eng. Chem. 25, 1122 (1933). — 8. А. И. Динцес, Бюл. ГИВД № 2, 52—55 (1933); Химия тверд. топлива 4, 381 (1933). — 9. H. H. Storch, J. Am. Soc. 56, 374—78 (1934). — 10. Toshiro, Titani, B. Chem. Soc. Japan. 5, 98—103 (1930). — 11. Agostini, Ann. Chim. Appl. 19, 241 (1929); 32 (1930).

Поступило в Редакцию  
27 мая 1934 г.

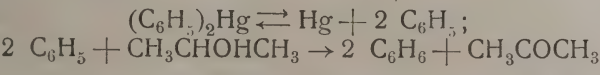


РЕАКЦИИ ПЕРЕХОДА РАДИКАЛА ФЕНИЛА В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

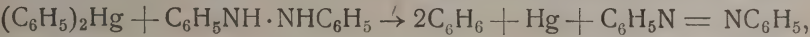
Г. А. Разуваев и М. М. Котон

Лаборатория высоких давлений Академии наук СССР.

В работе Разуваева и Котон<sup>1</sup> было высказано предположение, что распад фенильных производных ртути, свинца и олова идет с промежуточным образованием свободного радикала фенила (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·), который легко вступает в различные реакции. Так, с веществами, легко отдающими свой водород, как, например, спирты изопропиловый, изопропиловый, бензиловый и др.), в присутствии дифенилртути и тетрафенилолова, образующийся радикал фенила дает бензол, металл и соответствующий дегид или кетон по схеме:



Представляло интерес продолжить изучение реакций радикала фенила. Для этой цели изучены реакции: дифенилртути с гидразобензолом; дифенилртути с рядом редельных соединений; фенилгидроокиси ртути с водородом и переход радикала фенила с тетрафенилсвинца и олова на серу. Реакция дифенилртути с гидразобензолом изучалась в растворе лигроина при 150° и шла по уравнению:



сопровождающаяся образованием бензола, металлической ртути и азобензола. Реакция идет количественно по уравнению, сопровождающаяся выделением лишь при длительном нагревании небольшого количества смолы (см. оп. № 6 табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Навеска (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg в г	Навеска C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> в г	Колич. лигроина в см <sup>3</sup>	T°	Время в час.	Колич. выдел. Hg в г	% выд. Hg	Колич. выдел. азобензола в г	Примечание
1,0	1,0	10	125	12	—	—	—	Остаток непрореагировавшего (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg и C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
1,0	1,0	10	150	12	0,1740	30,8	0,15	
1,0	1,0	10	150	24	0,3322	58,8	0,30	
1,0	1,0	10	150	24	0,3651	64,8	0,33	
1,0	1,5	10	150	24	0,2503	44,3	0,24	
3,0	3,0	30	150	48	1,2370	73,0	1,16	0,75 г бензола, 0,1 г смолы

<sup>1</sup> Разуваев и Котон, Ж.О.Х. 1, 864 (1931).

Избыток гидразобензола замедляет распад дифенилртути. Реакции дифенилртути с изопреном, дивинилом, псевдобутиленом изучались при 250—300°.

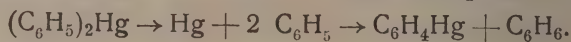
Было установлено, что в присутствии изопрена и дивинила происходит выделение металлической ртути, в количестве до 70—90% (табл. 2): бензол и дифенил как возможные продукты превращения фенила, не обнаружены, а во всех случаях получались бурые, твердые образования, не содержащие ртути, нерастворимые в органических растворителях. Реакция дифенилртути с пирролом при 125—200° проходит с выделением металлической ртути и образованием черного аморфного нерастворимого продукта, не содержащего ртути (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

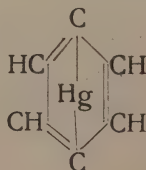
№ оп.	Навеска $(C_6H_5)_2Hg$ в г	Колич. веществ. в см <sup>3</sup>	Т°	Время в час.	Колич. выдел. Hg в г	% выд. Hg	Примечание
1	2,0	3,0 изопрена	250	24	следы	—	В остатке непрореагировавшего вещества
2	1,5	То же	300	24	0,3682	43,4	В остатке бурые нерастворимые образования
3	1,5	То же	325	24	0,5710	67,3	Остаток $(C_6H_5)_2Hg$ и чистый нераств. порошок
4	2,0	5,0 пиррола	125	24	0,065	5,8	
5	2,0	То же	150	24	0,0936	8,3	
6	1,5	То же	250	24	0,7906	70,0	
7	2,0	10,0 дивинила	250	24	—	—	
8	2,0	То же	300	48	(1,0988)	97,2	В остатке после опытов липкая желтая масса

По всей вероятности, во всех этих случаях образующийся радикал фенил, вступая в реакцию с непредельными соединениями, дает не просто продукт присоединения к двойной связи, а сильно полимеризованный комплекс, благодаря чему и не наблюдается образование бензола или дифенила.

В присутствии псевдобутилена при 300° также происходит выделение металлической ртути (оп. № 4), но получалось еще значительное количество желтого продукта, содержащего ртуть и нерастворимого во всех органических растворителях по составу близкого к продукту, получающемуся при термическом распаде дифенилртути, в атмосфере  $CO_2$  при 325° (оп. № 3). В этом случае возможно, что образующийся радикал фенил образует бензол за счет другой фенильной группы, которая в свою очередь вступает во взаимодействие с выделяющейся ртутью, образуя желтый нерастворимый продукт вероятного состава  $C_6H_4Hg$  по схеме

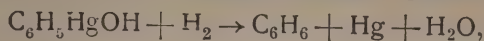


В литературе<sup>1</sup> есть указание, что при обработке пара-дибромдифенила амальгамой натрия в ксилольном растворе получается желтый нерастворимый продукт, которому приписывалась формула  $Hg(C_6H_4 \cdot C_6H_4)_2Hg$ . Продукт, полученный в наших опытах (оп. № 3 и 4), более подходит по своему составу к формуле  $C_6H_4Hg$



<sup>1</sup> Michaelis. Ber. 27, 588 (1894).

Распад фенилгидроокиси ртути  $C_6H_5HgOH$  исследовался в водном растворе давлением водорода при  $175^\circ$  и реакция гладко проходит по уравнению:



сопровождающаяся выделением металлической ртути и образованием бензола (табл. № 1 и 3).

ТАБЛИЦА 3

№ оп.	Навеска $C_6H_5HgOH$ в г	Колич. воды в см <sup>3</sup>	Т°	Время в час.	Колич. выд. Hg в г	% выд. Hg	Остаток $C_6H_5HgOH$ в г	Примечание
1	1,0	50,0	150	24	0,2910	51,5	0,45	0,08 г бензола
2	1,0	50,0	175	24	0,5462	80,2	0,18	0,20 г бензола
3	3,0	30,0	175	48	0,4300	21,8	2,32	0,12 г бензола

Реакция перехода радикала фенила из дифенилртути на серу с образованием динилсульфида и сернистой ртути описана Дреером и Отто<sup>1</sup>. Нами был осуществлен переход фенила из тетрафенилсвинца и олова на серу.

Тетрафенилсвинец реагирует с серой, как в тесной смеси мелкоизмельченных веществ (табл. 4 оп. № 1 и 2), так и в бензольном растворе (оп. № 3, 4).

ТАБЛИЦА 4

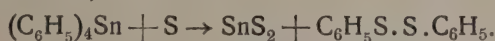
Навеска вещества в г	Навеска серы в г	Т°	Время в час.	Колич. выдел. $(C_6H_5S)_2$ в г	Колич. выдел. свинца в г	% распада	Примечание
5,0 $(C_6H_5)_4Pb$	3,0	150	24	3,55	1,8492	92,0	} В 30 см <sup>3</sup> бензола Реакция не произошла
То же	2,5	150	24	3,00	1,5740	78,8	
3,0 $(C_6H_5)_4Pb$	1,0	175	24	1,20	0,6960	58,0	
То же	1,0	175	24	2,00	0,9244	80,0	
3,0 $(C_6H_5)_4Sn$	1,5	175	24	—	—	—	
То же	1,5	225	24	3,00	1,2724 $SnS_2$	99,0	

Реакция изучена при  $150^\circ$  и идет с образованием сернистого свинца и динилсульфида по уравнению:



Образования динилсульфида в этих условиях не наблюдалось.

Точно так же идет переход фенила с тетрафенилолова на серу, но при более высокой температуре (при  $225^\circ$ ) с образованием двусернистого олова и динилдифида (табл. 4 оп. 5 и 6):



<sup>1</sup> Dreher и Otto, Ber. 2, 542 (1869); Ann. 154, 103 (1871); Krafft и Lyons, Ber. 768 (1894).



Получающийся дифенилдисульфид очень чист, и после одной перекристаллизации давал т. пл.  $60-61^{\circ}$  (теор.  $61^{\circ}$ ).

Полученный дифенилдисульфид восстанавливался при нагревании с цинковой пылью в тиофенол  $C_6H_5SH$ , присутствие которого доказывалось характерными цинковыми реакциями: 1) в спиртовом растворе, с нитритом натрия и ледяной уксусной кислотой, постепенно появляется зеленое окрашивание, переходящее в вишневое красное; 2) с нитропруссидным натрием в щелочном растворе дает пурпурно-красное окрашивание. Были поставлены опыты с дибензилртутью и серой при  $100^{\circ}$ . Образование дибензилсульфида не происходит. Выделяется в виде масла дибензил и металлическая ртуть, никаких других продуктов соединения дибензилртути с серой не наблюдалось.

Эти данные говорят за то, что существуют два вида распада: типа дифенилртути, сопровождающийся образованием свободных радикалов, и типа дибензилртути, где идет термический распад, без образования радикалов, как это было указано нами ранее<sup>1</sup>.

По типу дифенилртути идет распад тетрафенилсвинца и тетрафенилолова.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Реакция дифенилртути с гидразобензолом в лигроине. Опыты велись в запаянных стеклянных трубках, нагреваемых в масляном термостате. Лигроин употреблялся для опытов после двукратного нитрования и фракционной перегонки.

Бензол определялся нитрованием лигроина после опыта до мета-динитробензола т. пл.  $88^{\circ}$  (теор.  $88^{\circ}$ ). Азобензол очищался перекристаллизацией из алкоголя. Выделен ряд мелких яркокрасных кристаллов с т. пл.  $67^{\circ}-68^{\circ}$  (теор.  $68^{\circ}$ ), не дающих депрессии с чистым веществом.

Ртуть определялась растворением в  $HNO_3$  и осаждалась после восстановления при помощи  $H_3PO_3$  в виде  $Hg_2Cl_2$ .

II. Реакция дифенилртути с изопреном, дивинилом и пиролом. Опыты велись без растворителя в запаянных тугоплавких стеклянных трубках, нагреваемых в воздушном термостате.

III. Термический распад дифенилртути в атмосфере С. Навеска 2,0 г  $(C_6H_5)_2Hg$  в запаянной стеклянной трубке. Температура опыта  $320^{\circ}$ , время опыта 18 час.

После опыта отгонкой с водяным паром выделено 0,12 г бензола, который определялся в виде мета-динитробензола.

В остатке металлическая ртуть и яркожелтый тяжелый порошок, который отделялся от ртути отмучиванием.

После высушивания желтый продукт исследовался на растворимость (результат отрицательный во всех органических растворителях и их смесях).

Получено металлической ртути 0,3214 г, желтого продукта 1,02 г.

Навеска желтого вещества 0,0820 г: 0,0700 г  $Hg_2Cl_2$

Найдено %: Hg 72,56

$C_6H_4Hg$  Вычислено %: Hg 72,52

IV. Распад дифенилртути в присутствии псевдобутилена. 3,0 г  $(C_6H_5)_2Hg$ , 10 см<sup>3</sup> псевдобутилена нагревались в запаянной тугоплавкой стеклянной трубке при  $300^{\circ}$  24 часа.

После опыта выделено 0,2487 г металлической ртути (14,7%) и 1,04 г желтого нерастворимого порошка.

Навеска желтого вещества 0,0690 г: 0,0586 г  $Hg_2Cl_2$

Найдено %: Hg 72,17

$C_6H_4Hg$  Вычислено %: Hg 72,52

<sup>1</sup> Разуваев и Котон, Ж.О.Х. 3, 792 (1933).

V. Распад фенилгидроокиси ртути под давлением водорода. опыты велись в водном растворе в стеклянных трубках под давлением 50 атм. водорода в аппарате высокого давления.

Бензол отгонялся с водяным паром и определялся в виде мета-динитробензола.

Остаток непрореагировавшего  $C_6H_5HgOH$  определялся титрованием 0,1 н.  $NaOH$  в присутствии фенолфталеина.

VI. Переход радикала фенола с тетрафенилсвинца и олова на серу. Опыты проводились в запаянных стеклянных трубках, нагреваемых в масляном термостате.

Вещества брались мелко измельченными.

После опыта содержимое трубки извлекалось эфиром; эфир отгонялся и остаток перегонялся в вакууме при  $190-192^\circ$  при 15 мм, затем застывшая масса  $C_6H_5S.S.C_6H_5$  перекристаллизовывалась из спирта в виде белых игол<sup>1</sup> с т. пл.  $80^\circ$  (теор.  $61^\circ$ ). Остаток, содержащий  $PbS$  и  $S$ , растворялся в азотной кислоте, и свинец определялся осаждением в виде  $PbSO_4$ .

VII. Опыты дибензилртути с серой ставились в запаянных стеклянных трубках на 24 ч. при  $100^\circ$  и на 1 ч. при  $150^\circ$ . Навеска 2,0 г  $(C_6H_5CH_2)_2Hg$  и 0,8 г серы.

После опыта выделено экстракцией эфиром 1,3 г красного масла, трудно кристаллизующегося; после перегонки дибензил имел т. пл.  $50-51^\circ$  (теор.  $52^\circ$ ); остатке непрореагировавшая сера и сернистая ртуть 1,45 г.

### Выводы

Подтверждены высказанные ранее предположения, что распад фенильных соединений  $Hg$ ,  $Pb$  и  $Sn$  сопровождается промежуточным образованием свободного радикала фенила, вступающего в соединение с различными веществами, и что существуют 2 типа распада: типа  $(C_6H_5)_2Hg$  с образованием свободного радикала фенила и типа  $(C_6H_5CH_2)_2Hg$  без образования радикалов и представляющего лишь термический распад.

Эти предположения проверены и подтверждены на переходе радикалов с  $(C_6H_5)_4Pb$ ,  $(C_6H_5)_4Sn$  и  $(C_6H_5CH_2)_2Hg$  на серу и реакциями  $(C_6H_5)_2Hg$  с гидразозолом и непредельными соединениями и  $C_6H_5HgOH$  с водородом.

Поступило в Редакцию

29 мая 1934 г.

<sup>1</sup> Strecker (Ber. 43, 1133).

К ВОПРОСУ О ПЕРЕХОДЕ ГАЗА ИЗ РАСТВОРЕННОГО СОСТОЯНИЯ  
В ДИСПЕРСНОЕ

Н. Н. Андреев и Л. Е. Куликова

Кафедра общей химии ВМА

В предлагаемой работе произведены наблюдения над переходом газа из растворенного состояния в газообразное.

В первой стадии этот процесс состоит в образовании внутри жидкости амикроскопических пузырьков; поэтому следует ожидать, что при достаточном числе таких пузырьков раствор будет обладать типичными свойствами коллоидных растворов.

Оствальд<sup>1</sup> наблюдал резкий эффект Тиндала у водопроводной воды при наличии в ней пузырьков воздуха. Далее тот же вопрос затронут в работ Жигмонди, который пришел к выводу, что коллоидная система газ—жидкость в высшей степени неустойчива. Несколько другой результат дает Н. Каутский<sup>2</sup> в своей работе, касающейся способов получения чистого азота. Автор считает, что пузырьки газа в жидкости обладают достаточной устойчивостью и могут существовать очень долгое время. На той же точке зрения стоит и Н. Фрейндлих<sup>4</sup>, который считает, что длительное существование не служит одним из доводов, подтверждающих устойчивость пузырьков в жидкости.

В последние годы появилась серия работ А. Краузе и его учеников<sup>5</sup>, в которых установлено, что растворенный в воде воздух при соответствующих условиях выделяется из раствора в форме пузырьков, размеры которых колеблются от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-6}$  см (определение размеров производилось из ультрамикроскопических наблюдений). Если переход газа из растворенного состояния влечет за собой изменение прозрачности раствора, то можно по изменению прозрачности его сделать соответствующие выводы о концентрации образующихся пузырьков и их степени дисперсности. Появление же внутри жидкости пузырьков газа может быть вызвано различными способами, например: 1) повышением температуры раствора, 2) растворением в жидкости различных солей или других твердых тел, не взаимодействующих с растворенным газом, 3) механическими воздействиями (встряхиванием) и т.

В предлагаемой работе приведены наблюдения над образованием пузырьков газа в воде при изменении внешнего давления. Для наблюдения же образующихся при этом пузырьков применялся оптический метод исследования.

Для целей работы оказалось очень удобным применение фотоэлемента в форме разработанной Н. Н. Андреевым.<sup>6</sup>

Параллельный пучок света после прохождения через исследуемый раствор газа в воде падал на фотоэлемент, соединенный с чувствительным гальванометром (чувствительность гальванометра  $9 \cdot 10^{-9}$  А на одно деление шкалы). Всякое изменение интенсивности прошедшего света, являющееся следствием перехода газа из растворенного в коллоидное состояние, могло быть легко наблюдаемо по из-

<sup>1</sup> Koll.-Zeit. 1, 333 (1907).

<sup>2</sup> Zsigmondy, Kolloidchemie, 215 (1925).

<sup>3</sup> Н. Каутский, Zts. anorg. u. allg. Ch. 152, 343 (1926).

<sup>4</sup> Freundlich, Kapillarchemie, 1090 (1922).

<sup>5</sup> Zts. anorg. Ch. 176, 399 (1928); 195, 228 (1931); 197, 301, (1931); Koll.-Zeit. 57, (1931).

<sup>6</sup> Koll.-Zeit. 57, 39 (1931).



фототока. Прибор, употребляемый в работе, изображен на рис. 1. Он представляет Т-образную металлическую трубку, разрезанную посредине. Обе части соединены при помощи стеклянной трубки, прочно вставленной в металлическую трубку. Место соединения закреплено вакуумной резиной, одним концом надетой на металл, другим на стекло. С аппаратом можно было работать, меняя давление в пределах 3 атм. Опыт производился следующим образом: при помощи нижнего крана  $A_0$  и понижения трубки  $C$  прибор наполнялся дистиллированной водой до уровня  $A_3$ . Далее краны  $A_0$  и  $A_2$  закрывались, открывался  $A_1$ , соединяющий прибор с газовым баллоном. Над поверхностью жидкости поддерживалось давление, под которым происходило насыщение и которое измерялось манометром. После достаточно длительного насыщения раствор освещался без света лампы и, включая фотоэлемент, интимным способом измерялась интенсивность прошедшего через раствор света. Во избежание нагрева за время отсчета прибор помещался на расстоянии 20 см от источника света. Обозначая отклонение гальванометра при давлении  $p_1$  через  $\Pi_1$ , можно было установить, что при постоянстве этого давления  $\Pi_1$  оставалось постоянным в течение сколь угодно долгого промежутка времени. Потом краны  $A_1$  и  $A_3$  закрывались, и при помощи трубки  $C$  создавалось пониженное давление  $p_0 = 0,5$  атм. Открывая снова кран  $A_3$  и снова включая фотоэлемент, можно было наблюдать отклонение гальванометра  $\Pi_0$ .

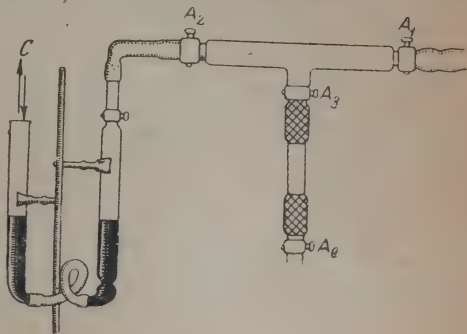
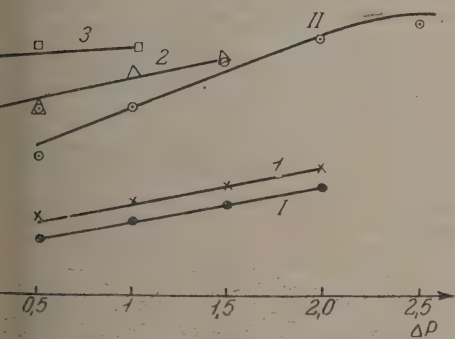


Рис. 1.

Такие измерения проделаны с растворами воздуха в воде и кислорода в воде.

Во всех случаях изменение внешнего давления на раствор газа в воде вело к уменьшению прозрачности раствора. Наблюдения всегда давали  $n_0 < n_1$ . Разность  $n_1 - n_0 = \Delta I$  может служить мерой выделенного из раствора газа при данном изменении внешнего давления.

В работе произведен ряд таких наблюдений, дающий зависимость  $\Delta I$  от  $\Delta p$ ; здесь  $\Delta p = p_1 - p_2$ . Результат этих наблюдений приведен на кривой рис. 2. По оси абсцисс отложены разности  $p_1 - p_2 = \Delta p$  (в атмосферах), по оси ординат соответственно этому  $\Delta I$  (в делениях шкалы гальванометра). Кривая 1 относится к воздуху, растворенному в воде при условии, что над поверхностью раствора находится также воздух; II — дает аналогичные наблюдения, полученные при выделении из воды растворенного кислорода в атмосферу кислорода. Кривые, отмеченные арабскими цифрами, дают наблюдения над выделением тех же газов, но при условии, что внешнее давление создано другим газом. Так, кривая 2 дает переход кислорода, растворенного в воде, в коллоидное состояние при условии, что внешнее давление — давление воздуха; кривая 3 дает переход кислорода из раствора при внешнем давлении водорода. Сравнение различных кривых показывает, что при одной и той же разности давлений количественно образующихся пузырьков различно для различных газов. Несовпадение кривых 1, 2 и 3 показывает, что выделение газа из раствора зависит, главным образом, от разности парциальных давлений: внешнего и растворенного газа. Роль



1 — Воздух — воздух; II — Кислород — кислород;  
2 — Кислород — воздух; 3 — Кислород — водород.

другого газа, вероятно, сводится к некоторому замедлению процесса, на что указывает разный наклон кривых. Точно так же нижние кривые  $I$  и  $I'$  дают переход воздуха из растворенного состояния в газообразное, причем  $I$  дает переход воздуха в коллоидное состояние, когда внешнее давление создается водородом, а  $I'$  — водородом. Так как для воздуха эффект „помутнения“ раствора при выделении из него газа очень слабый, то и различие кривых  $I$  и  $I'$  выражено менее резко. Полученный результат легко объяснить, если процесс выделения газа из раствора связать с растворимостью последнего. Применяя закон Генри — Дальтона в форме

$$\frac{p}{C} = L,$$

где  $p$  — парциальное давление растворенного газа над раствором,  $C$  — концентрация молекул газа в растворе,  $L$  — растворимость данного газа, получаем

$$\frac{\Delta L}{\Delta p} = \frac{1}{C},$$

т. е. чем больше изменяется растворимость газа с изменением давления, тем меньше концентрация растворенных молекул и, следовательно, тем большее число их выделится.

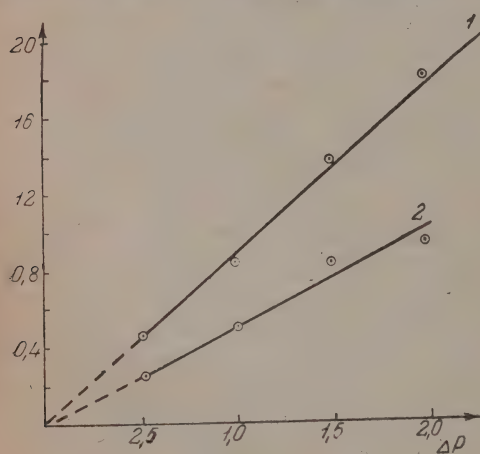


Рис. 3.

1—Кислород; 2—Воздух.

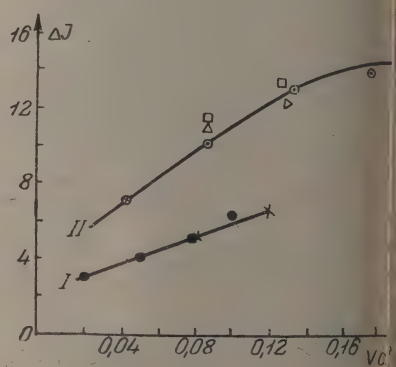


Рис. 4.

I — Воздух—воздух.

лится из раствора при понижении давления. Выделяющиеся молекулы группируются в пузырьки, образуя дисперсную систему той или другой системы дисперсионной среды.

Так как при одинаковых изменениях в давлении растворимость кислорода изменяется больше, нежели воздуха, то естественно ожидать, что при равных условиях кислорода выделится из раствора больше, чем воздуха; следовательно, эффект „помутнения“ воды при выделении из нее кислорода должен быть выражен более резко, что действительно и подтверждают приведенные кривые.

Далее, возникает вопрос о степени дисперсности образующихся пузырьков. Степень дисперсности коллоидной системы определяется размерами коллоидных частичек при условии одинаковых объемов выделения. Зная растворимости газов при различных давлениях, можно подсчитать, на основании закона Генри — Дальтона, какой объем газа перейдет из раствора в коллоидную фазу при данном  $\Delta p$ . На кривой рис. 3 нанесены результаты этих вычислений. По оси абсцисс здесь отложены  $\Delta p$ , по оси ординат, — выделенный при этом объем газа. Для того чтобы построить теперь кривые дисперсности, изображенные на рис. 4, поступали следующим образом: по оси  $X$  отложены объемы выделенного из воды газа, а по оси  $Y$  — соответственные мутности. (Для нахождения  $\Delta J$  нужно сначала снять с кривой



3 для каждого  $\vartheta$  требуемую  $\Delta p$ , а затем, переходя к кривой рис. 2, для данного  $\Delta p$  взять  $\Delta J$ . Как видно из полученных кривых, кислород, выделяясь из воды, образует при одинаковых условиях коллоидную систему с более высокой степенью дисперсности, нежели воздух.

На тех же кривых значок  $\Delta$  дает наблюдение степени дисперсности кислородных пузырьков, когда внешнее давление создано воздухом, а значок  $\square$  — когда внешнее давление водород. Совпадение этих точек с точками основной кривой // означает, что степень дисперсности выделяющегося из раствора кислорода при одинаковых  $\Delta p$  и  $\Delta \vartheta$  остается одна и та же. Точно так же из нижней кривой, степень дисперсности пузырьков воздуха не зависит от того, какой газ создает внешнее давление, а зависит лишь от  $\Delta p$  и  $\Delta \vartheta$ . Отсюда можно заключить, что степень дисперсности газовых пузырьков в данный момент времени, при одинаковых условиях выделения, зависит от рода выделяющегося газа. Так как характеристикой газа в растворе является растворимость последнего, то и степень дисперсности зависит главным образом, от растворимости. Из наблюдения рис. 4 видно, что чем выше растворимость газа в данной жидкости, тем с более высокой степенью дисперсности происходит выделение этого газа из раствора. Зависимость степени дисперсности от растворимости изучена для систем твердых тел, выделяющихся из жидкостей (кристаллизация), П. П. Аймарно.<sup>1</sup> Полученные данные, приведенные на кривой рис. 4, дают возможность обобщить выводы П. П. Аймарно и применить их к случаю выделения газа из растворенного состояния в газообразное. Как здесь, так и там, в одинаковых условиях выделения более растворимые вещества обладают более высокой степенью дисперсности при выделении из раствора. Следует отметить, что все приведенные наблюдения относятся к одному моменту времени, протекшему от начала изменения давления, и к одному возрасту пузырька. Для различных моментов времени результаты делаются несравнимы потому, что степень дисперсности системы изменяется с течением времени. Это изменение может происходить вследствие диффузии газа из раствора в пузырек; может иметь место также непосредственное образование пузырьков. Рост пузырьков вследствие диффузии изучен Фрике,<sup>2</sup> который на основании уравнения диффузии вычислил изменение радиуса пузырьков. Результаты своих вычислений им проверен на  $\text{CO}_2$  при выделении этого газа из раствора. Представляло интерес проделать наблюдения изменений мутности с течением времени. Такие наблюдения проделаны над воздухом, выделяющимся из воды, и результат приведен на кривой рис. 5. По оси абсцисс отложено время наблюдения в минутах, по оси ординат — соответствующие мутности  $\Delta J$ . Нижняя кривая относится к наблюдению при  $\Delta p = 0,5$  атм., средняя дает то же при  $\Delta p = 1,5$  атм., верхняя при  $\Delta p = 2,0$  атм.

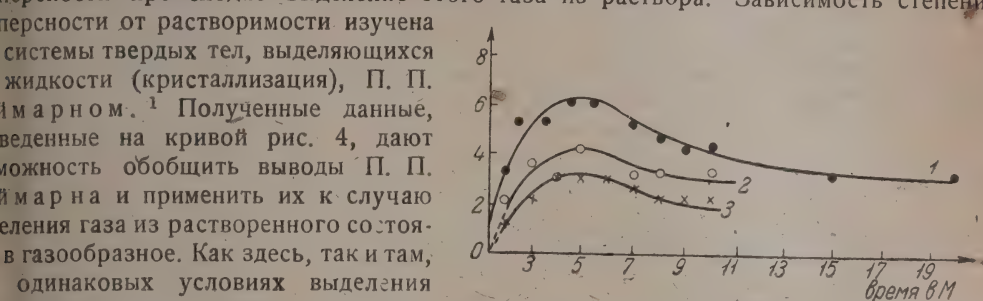


Рис. 5. Кривые, показывающие изменение степени дисперсности в течение времени.

1— $\Delta p = 2$ ; 2— $\Delta p = 1,5$ ; 3— $\Delta p = 0,5$ ,

относящихся к одному моменту времени, протекшему от начала изменения давления, и к одному возрасту пузырька. Для различных моментов времени результаты делаются несравнимы потому, что степень дисперсности системы изменяется с течением времени. Это изменение может происходить вследствие диффузии газа из раствора в пузырек; может иметь место также непосредственное образование пузырьков. Рост пузырьков вследствие диффузии изучен Фрике,<sup>2</sup> который на основании уравнения диффузии вычислил изменение радиуса пузырьков. Результаты своих вычислений им проверен на  $\text{CO}_2$  при выделении этого газа из раствора. Представляло интерес проделать наблюдения изменений мутности с течением времени. Такие наблюдения проделаны над воздухом, выделяющимся из воды, и результат приведен на кривой рис. 5. По оси абсцисс отложено время наблюдения в минутах, по оси ординат — соответствующие мутности  $\Delta J$ . Нижняя кривая относится к наблюдению при  $\Delta p = 0,5$  атм., средняя дает то же при  $\Delta p = 1,5$  атм., верхняя при  $\Delta p = 2,0$  атм.

Из этих кривых видно, что действительно образующаяся мутность раствора с течением времени медленно изменяется. По внешнему виду кривые представляют собой кривые рассеяния света в коллоидах в зависимости от размера частиц.<sup>3</sup> Размытость maximum'a можно объяснить тем, что для освещения раствора мы пользовались белым светом лампы. Из кривых видно, что рост пузырьков происходит медленно, что находится в согласии с вышеуказанной работой Фрике.

<sup>1</sup> П. П. ф. Веймарн, К учению о состоянии материи, стр. 14.

<sup>2</sup> Zts. phys. Ch. 104, 363 (1923).

<sup>3</sup> Ann. Phys. 25, 377 (1908).



Из этих кривых видно, что максимум мутности системы падает на промежуток времени между 4 и 6 мин. от начала изменения в давлении; поэтому все данные, приведенные раньше, также относятся к этому моменту. Таким образом, кривые рис. 1 могут служить указанием на то, что при переходе газа из растворенного состояния в газообразное существует промежуточная высокодисперсная фаза, и система, состоящая из растворителя и газа, является типичной коллоидной системой. Эти кривые еще раз подтверждают зависимость количества выделенного газа от растворимости его в жидкости. Далее произведено несколько наблюдений над выделением воздуха из водного раствора NaCl.

Так как при растворении соли растворимость воздуха уменьшается, то следует ожидать, что при прежних условиях количество выделяющегося газа будет меньше. Наблюдения показали, что, действительно, при не очень разбавленных растворах изменение давления над раствором не вызывает заметного помутнения. Если взять очень слабые растворы, то эффект помутнения заметен, и почти такой величины, как и для дистиллированной воды.

### Выводы

1. Уменьшение внешнего давления над жидкостью, насыщенной газом, ведет к образованию внутри жидкости пузырьков газа, независимо от природы находящегося над жидкостью газа.
2. Количество пузырьков зависит от величины уменьшения внешнего давления.
3. Степень дисперсности полученной системы зависит от растворимости газа.
4. Степень дисперсности изменяется с течением времени.
5. Уменьшение растворимости данного газа ведет к уменьшению как концентрации, так и степени дисперсности выделенного газа.

Поступило в Редакцию  
2 июня 1934 г.

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ

## I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников

Лаборатория органической химии ВНИИШП.

Количественное окисление органических соединений, содержащих таллий, до реализации последнего, обычно производят дымящей азотной кислотой при нагревании,<sup>1</sup> причем соединения жирного ряда разрушаются довольно легко, тогда для разрушения ароматических соединений требуется довольно продолжительное нагревание. Затем, после восстановления сернистой кислотой, таллий определяется обычным путем в виде иодида или хромата.

Нами была проверена возможность объемного иодометрического определения таллия по Просту,<sup>2</sup> после разрушения органической молекулы.

Для разрушения органической молекулы нами был применен метод Лемана-Пэ,<sup>3</sup> употребляемый для разрушения органических соединений, содержащих азот, при определении последнего.

Навеску вещества 0,1—0,5 г, в зависимости от содержания таллия, нагревают в водяной бане до 70—80°, с 10—15 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты (1,84) и к нагретой смеси постепенно, при взбалтывании, прибавляют 1—3 г того же в мелкий порошок перманганата калия. При этом нередко наблюдаются взрывы и выделение бурого дыма. Через 10 минут прибавляют 20 см<sup>3</sup> воды, и осадок перманганата удаляют щавелевой кислотой или перекисью водорода. В последнем случае раствор для разрушения избытка перекиси водорода некоторое время кипятят и затем охлаждают. К совершенно бесцветному холодному раствору прибавляют далее бромной воды до слабо желтого окрашивания, избыток брома удаляют несколькими каплями 5% водного раствора фенола, прибавляют 1 г иодида калия, разбавляют водой до 250—300 см<sup>3</sup> и титруют 1/50-н. гипосульфитом в присутствии крахмала до слабо зеленого окрашивания. Этим методом был проанализирован целый ряд разнообразных соединений таллия; данные этих анализов приведены в таблице.

Многие из анализируемых этим методом соединений впервые получены в нашей лаборатории.

Диэтилталлийхлорид (№ 11), диэтилталлийбромид (№ 12), дифенилталлийбромид (№ 13) были получены обычным путем из магнийгалоидалкила и хлористого таллия, комплексные соединения хлористого таллия (№ 2—8) были получены взаимодействием диазосоединений с хлористым таллием, а именно: № 2—из хлорид-пара-этоксифенилдиазония и хлористого таллия; № 3—из хлористого фенилдиазония и  $TiCl_3$ ; № 4—из хлористого нафтилдиазония и  $TiCl_3$ ; № 5—из хлорид-

<sup>1</sup> R. Meyer, Berthelm, Ber. 37, 2055 (1904); Menzies, Kieser, Sidgwick, Liffé, Fox, Soc. 186, 1289 (1928); Goddard, Soc. 672 (1921).

<sup>2</sup> Prost, Zts. anal. Ch. 73, 401 (1928).

<sup>3</sup> Rupp, Lehmann, Ap. Zt. 26, 203 (1911); Sonn, Ber. 52, 1704 (1919); Lehmann, Ber. 57, 545 (1912); Rosenheim, Plato, Ber. 58, 2004 (1926).

стого мета-толлилдиазония и  $\text{TiCl}_3$ ; № 6—из хлористого пара-толлилдиазония  $\text{TiCl}_3$ ; № 7—из хлористого мета-нитрофенилдиазония и  $\text{TiCl}_3$ ; № 8—из хлористого орто-нитрофенилдиазония и  $\text{TiCl}_3$ ; гекса-таллийманнит № 9—из маннита и гидроксида таллия. № 1—дифенил-таллий-олеат получен из дифенил-хлорида таллия и оленовокислого серебра. № 14—диметил-таллий-бромид получен из треххлористого таллия и магний-бром-метила. № 15—диэтил-таллий-изовалерианат получен из диэтил-таллий-бромида и изовалериановокислого серебра. № 16—диэтил-таллий-фенил-ацетат получен из диэтил-таллий-бромида и фенилуксуснокислого серебра. № 17—бензоил-ацетонат таллия получен из гидрата окиси таллия и бензоацетона. № 18—изовалерианил-ацетонат таллия получен из углекислого таллия и медной соли изовалерианил-ацетона.

№№	Формулы	Теоретич. % Ti	Найдено % Ti	Навеска вещества в г	Ушло на титрование $\frac{1}{50}$ HNaSO <sub>4</sub> см <sup>3</sup>
1	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiO}_2\text{CC}_{17}\text{H}_{33}$ . . . . .	31,95	31,545	0,2747	42,4
2	пара- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{TiCl}_4$ . . . . .	41,26	41,31	0,1996	40,34
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{TiCl}_4$ . . . . .	45,29	44,83	0,1990	43,65
			44,87	0,1997	43,85
4	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2 + \text{TiCl}_4$ . . . . .	41,72	41,46	0,2014	40,86
			41,63	0,2004	40,82
5	мета- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{TiCl}_4$ . . . . .	43,90	43,80	0,2000	42,86
6	пара- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{TiCl}_4$ . . . . .	43,90	43,80	0,2000	42,86
			43,67	0,1968	42,48
7	мета- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{TiCl}_4$ . . . . .	41,19	41,69	0,1988	40,55
			41,73	0,2012	41,08
8	орто- $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2\text{TiCl}_5$ . . . . .	29,98	30,48	0,2004	29,88
			30,69	0,1990	29,88
9	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{OTi})_6$ . . . . .	87,45	87,20	0,3488	148,8
10	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ti}$ . . . . .	73,40	72,91	0,2578	92,17
11	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ . . . . .	68,60	68,66	0,2054	73,64
12	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiBr}$ . . . . .	59,70	59,98	0,2000	58,70
13	$\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiBr}$ . . . . .	45,62	46,05	0,2535	58,31
14	$(\text{CH}_3)_2\text{TiBr}$ . . . . .	65,02	64,51	0,2506	79,2
15	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiO}_2\text{CC}_4\text{H}_9$ . . . . .	56,22	56,0	0,1120	30,64
			55,68	0,1116	30,40
16	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiO}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . . . . .	51,43	51,9	0,1182	29,7
17	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCNTiCOCNCH}_3$ . . . . .	55,93	55,56	0,1630	44,28
18	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COCNTiCOCNCH}_3$ . . . . .	59,18	58,96	0,2083	60,1

Как видно из данных таблицы, результаты, полученные при определении таллия по вышеописанному методу, дают расхождения с теорией, не превышающие обычных допустимых аналитических погрешностей (0,2—0,3%), и лишь в некоторых случаях ошибка определения достигает 0,5%. В виду неточности других методов определения таллия, эти отклонения можно считать допустимыми, и предлагаемый метод можно рекомендовать для быстрого определения таллия в органических соединениях.

Поступило в Редакцию  
7 июня 1934 г.



## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ

## II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО ТАЛЛИЯ С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников

Лаборатория органической химии ВНИИШП.

Многие неорганические хлориды, бромиды, иодиды и др. соли с диазосоединениями легко образуют труднорастворимые двойные соли. Сюда относятся соединения мышьяка<sup>1</sup> (Барт), сурьмы<sup>2</sup> (Шмидт), ртути<sup>3</sup> (Ганчш, Несмеянов),<sup>4</sup> (Ганчш) и др. металлов. Большинство такого типа соединений при восстановлении или при простом разложении, с выделением азота, легко образуют соответствующие металлорганические соединения.

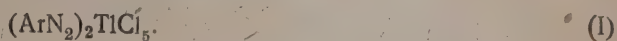
Нами были поставлены опыты получения соответствующих соединений хлорида таллия с диазосоединениями, так как хлористый таллий вообще чрезвычайно легко образует различные комплексные соединения со спиртами, эфирами,<sup>5</sup> аммиаком, органическими аминами<sup>6</sup> и гетероциклическими соединениями.<sup>7</sup>

При первом же опыте с хлористым фенилдиазонием выяснилось, что хлорид таллий и здесь чрезвычайно легко образует двойные соли, плохо растворимые в воде. Были получены двойные соли хлористого таллия и диазосоединений, соответствующих следующим аминам: анилин, пара-толуидин, мета-толуидин, паратолуидин, орто-нитроанилин, мета-нитроанилин, пара-нитроанилин и  $\alpha$ -нафтил-амин.

Реакция образования двойных солей хлористого таллия и диазосоединений протекает по следующей основной схеме:



Кроме того в некоторых случаях имеет место образование соединений хлорида таллия с двумя молекулами диазосоединения (1), соответствующих описанному выше металлическому производному общей формулы  $\text{M}_2\text{TlCl}_5$ ,



Двойные соли хлористого таллия с диазосоединениями образуются при простом смешивании водного раствора  $\text{TlCl}_3$  с сильно охлажденным водным раствором хлористого диазосоединения.

<sup>1</sup> Bart, D. R. P. 250264; 254092; 264924; 268172; Schmidt, Lieb. Ann. 421, 159.

<sup>2</sup> Schmidt, Lieb. Ann. 421, 174 (1920); 429, 123 (1922); Ber. 55, 697 (1922); 57, 1924.

<sup>3</sup> Hantzsch, Ber. 28, 1734 (1895); 29, 1522 (1896); Weselski, Schuller, Ber. 9, 1876; Несмеянов, Ж. Р. Х. О. 61, 1393, 1407 (1929); Z. anorg. Ch. 178, 300 (1929); Несмеянов, Глушнев, Епифанский, Флегонтов, Ber. 67, 130 (1934).

<sup>4</sup> Hantzsch, ibid.

<sup>5</sup> R. Meyer, Zts. anorg. Ch. 24, 321 (1900).

<sup>6</sup> Hieber, Sutton, Ber. 61, 555 (1928); Pacl, Cbl. 1927, I, 2831.

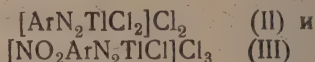
<sup>7</sup> Renz, Ber. 35, 1110 (1902); 35, 2768 (1902); Krause, Grosse, Ber. 59, 1712 (1926).

<sup>8</sup> Meyer, ibid.

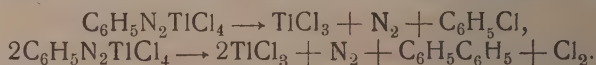
ристоводородной соли диазосоединения в присутствии некоторого избытка свободной кислоты; двойная соль после некоторого стояния на холоду выпадает в трудно растворимого осадка, который затем может быть отфильтрован и высушен в вакуум-эксикаторе. Полученные таким путем двойные соединения представляют собой твердые плохо растворимые в воде вещества, при хранении медленно разлагающиеся. При нагревании почти все соединения разлагаются с выделением азота. Интересно отметить, что соответствующие соединения, полученные из диазосоединений, приготовленных из аминифенолов, в воде хорошо растворимы и не выпадают в указанных условиях, что затрудняет задачу их выделения.

Нами были поставлены опыты выяснения числа атомов ионизированного таллия в молекуле полученных комплексов путем титрования азотнокислым серебром по Фольгарду, так как вопрос о строении такого типа комплексов является достаточно изученным. Правда, указанный метод является недостаточно точным, тем не менее полученные данные с некоторым приближением позволяют судить о количестве галоида внешней сферы.

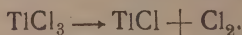
В результате опытов выяснилось, что в случае диазосоединений, полученных из нитроанилинов, число хлоров внешней сферы равно трем, тогда как в других случаях оно равно двум. В общем виде строение комплексов можно представить формулами:



Разложение комплекса хлористого таллия с хлористым фенилдиазонием при простом нагревании до  $75 - 85^\circ$  протекает весьма бурно по следующим схемам:

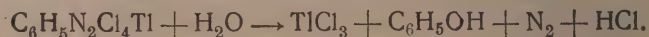


По второй схеме (3) реакция идет в незначительной степени, так как количество дифенила, выделенного при реакции, не велико. При реакции имеет место также образование  $\text{TiCl}$ , повидимому за счет разложения хлористого таллия с выделением свободного хлора:



Кроме того при реакции имеет место образование незначительных количеств фенола, повидимому за счет влаги, присутствующей в комплексе, и смолистых продуктов, содержащих следы таллийорганических соединений.

Реакция разложения комплекса в присутствии воды протекает по тем же схемам (2, 3, 4,) и кроме того имеет место образование довольно значительных количеств фенола, образовавшегося, повидимому, по схеме:



#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Большинство комплексов было получено следующим путем: к охлажденному до  $-5^\circ - 0^\circ$  водному раствору диазосоединений в присутствии избытка свободной кислоты прибавлялся раствор хлористого таллия в небольшом количестве воды. Смесь оставлялась стоять при низкой температуре в течение 1—2 часов. По истечении этого времени выделившийся осадок комплекса отсасывался, промывался холодной водой и в некоторых случаях спиртом и эфиром, после чего высушивался в течение суток или более в вакуум-эксикаторе над серной кислотой и анализировался.

Анализ во всех случаях производился по выше описанному нами методу. Содержание в комплексах кристаллизационной воды не могло быть точно определено в силу большого молекулярного веса.

<sup>1</sup> См. предыдущую статью. *Z. Anal. Chem.* **98**, 414 (1934).

1. Хлористый фенилдиазоний и  $\text{TiCl}_3$ 

К кислому раствору хлористого фенилдиазония, полученному из 1,4 г анилина в 12  $\text{см}^3$  воды и 5,9  $\text{см}^3$   $\text{HCl}$  ( $d$  1,19) и 1,1 г нитрита натрия в 5  $\text{см}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , прибавлен раствор 4,66 г  $\text{TiCl}_3$  в 17  $\text{см}^3$  воды.

Через час выделившийся осадок комплекса отфильтрован, промыт водой, эфиром, и высушен в вакуум-эксикаторе.

Его получено 2,8 г. Белые, быстро розовеющие кристаллы, плохо растворимые в воде, могут сохраняться в эксикаторе без значительного изменения довольно продолжительный срок. При нагревании происходит бурный распад с выделением азота. Температура разложения 68 — 69°.

Навески: 0,1990 и 0,1998 г; ушло на титрование  $\frac{1}{50}$  н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  43,65 и 43,85  $\text{см}^3$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{TiCl}_4$ . Вычислено  $\frac{0}{100}$ :  $\text{Ti}$  45,29.  
Найдено  $\frac{0}{100}$ :  $\text{Ti}$  44,83; 44,87.

2. Хлористый метатолилдиазоний и  $\text{TiCl}_3$ 

В условиях предыдущего опыта из 1,6 г метатолуидина и 6  $\text{см}^3$   $\text{HCl}$  ( $d$  1,19) 2  $\text{см}^3$  воды и 1,03 г нитрита натрия приготовлено диазосоединение, к которому — 5° прибавлен раствор 4,66 г  $\text{TiCl}_3$  в 17  $\text{см}^3$  воды. После 2-часового стояния в охладительной смеси выделившийся комплекс отфильтрован, промыт холодной водой и высушен в вакуум-эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выход 5,4 г. Белые, быстро окисляющиеся в темнокоричневый цвет кристаллы, плохо растворимые в воде. При хранении быстро разлагаются.

Температура разложения 59°.

Навеска 0,2000 г: ушло на титрование  $\frac{1}{50}$  н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  42,86  $\text{см}^3$   $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{TiCl}_4$ . Вычислено  $\frac{0}{100}$ :  $\text{Ti}$  43,90.  
Найдено  $\frac{0}{100}$ :  $\text{Ti}$  43,80.

3. Хлористый пара-толилдиазоний и  $\text{TiCl}_3$ 

Количества исходных продуктов как в предыдущем опыте; получено комплекса 5,4 г. Быстро окрашивающиеся в розово-сиреневый цвет кристаллы с температурой разложения 93°.

Навески: 0,2000 и 0,1988 г; ушло на титрование  $\frac{1}{50}$  н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  42,86 и 42,48  $\text{см}^3$   $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{TiCl}_4$ . Вычислено  $\text{Ti}$   $\frac{0}{100}$ : 43,90.  
Найдено  $\text{Ti}$   $\frac{0}{100}$ : 43,80; 43,67.

## Определение ионизированного хлора.

Навеска 0,1009 г; ушло на связывание галоида 8,6  $\text{см}^3$   $\frac{1}{20}$  н.  $\text{AgNO}_3$ .  
Найдено 15,05%  $\text{Cl}$ , что соответствует двум атомам хлора.

4. Хлористый пара-этоксифенилдиазоний и  $\text{TiCl}_3$ 

К полученному из 2,05 г пара-фенетидина, 6  $\text{см}^3$   $\text{HCl}$  ( $d$  1,19) в 15  $\text{см}^3$  воды и 1,1 г нитрита натрия диазосоединения при — 5° прибавлен охлажденный раствор 4,66 г  $\text{TiCl}_3$  в 17  $\text{см}^3$  воды. Через 1,5 часа выделившийся осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе. Его получено 3,2 г. Бурно окрашенные кристаллы, плохо растворимые в воде. Температура разложения 66°.

Навеска 0,1996 г; ушло на титрование  $\frac{1}{50}$  н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  40,34  $\text{см}^3$   $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_2\text{TiCl}_4$ . Вычислено  $\frac{0}{100}$ :  $\text{Ti}$  41,26.  
Найдено  $\frac{0}{100}$ :  $\text{Ti}$  41,31.

## Определение ионизированного хлора

Навеска 0,1006 г; взято 15  $\text{см}^3$   $\text{AgNO}_3$   $\frac{1}{20}$  н. с поправкой 1,0082; ушло на титрование 7,6  $\text{см}^3$   $\text{KCNS}$   $\frac{1}{20}$  н. с поправкой 0,9623.  
Найдено 14,7%  $\text{Cl}$ , что соответствует 1,91 атома.



5. Хлористый пара-нитрофенилдиазоний и  $\text{TiCl}_3$ 

Диазотированием 2,04 г нитроанилина в 9 см<sup>3</sup>  $\text{HCl}$  ( $d$  1,19) и 12 см<sup>3</sup> вод. 1,03 г азотистокислого натрия в 5 см<sup>3</sup> воды получено диазосоединение, к которому при  $-5^\circ$  прибавлен раствор 4,66 г  $\text{TiCl}_3$  в 17 см<sup>3</sup> воды. Через три часа выделившееся при реакции масло в охладительной смеси закристаллизовалось. Полученные кристаллы отфильтрованы, промыты ледяной водой и высушены в вакуум-эксикаторе. Их получено 2,9 г, желтые кристаллы, при хранении темнеющие, с температурой разложения  $91^\circ$ .

Навески: 0,1998 и 0,2002 г; ушло на титрование  $\frac{1}{50}$  н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  40,48 и 40,48 см<sup>3</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ . Вычислено  $\%_0$ :  $\text{Ti}$  41,18.  
Найдено  $\%_0$ :  $\text{Ti}$  40,81; 40,68

## Определение ионизированного хлора

Навеска 0,0998 г; взято 30 см<sup>3</sup>  $\text{AgNO}_3$   $\frac{1}{20}$  н. с поправкой 1,0082. Ушло на титрование 19,7 см<sup>3</sup>  $\text{KCNS}$   $\frac{1}{20}$  н. с поправкой 0,9623.  
Найдено 20,04 $\%_0$   $\text{Cl}$ , что соответствует 2,85 атома.

6. Хлористый мета-нитрофенилдиазоний и  $\text{TiCl}_3$ 

Из указанных в опыте 5 количеств мета-нитроанилина и других веществ получено после высушивания в вакуум-эксикаторе 5,9 г комплекса.

Белые с желтоватым оттенком кристаллы, плохо растворимые в воде, с температурой разложения  $111-112,5^\circ$ .

Навески: 0,1988 и 0,2012 г; ушло на титрование  $\frac{1}{50}$  н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  40,55 и 41,08 см<sup>3</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ . Вычислено  $\%_0$ :  $\text{Ti}$  41,18.  
Найдено  $\%_0$ :  $\text{Ti}$  41,69; 41,73

## Определение ионизированного хлора.

Навеска 0,1006 г; ушло на связывание галоида 12 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{20}$  н.  $\text{AgNO}_3$   
Найдено 21,15  $\%_0$   $\text{Cl}$ , что соответствует 3 атомам хлора

7. Хлористый орто-нитрофенилдиазоний и  $\text{TiCl}_3$ 

При  $-5^\circ$  продиазотирован раствор 2,07 г орто-нитроанилина в 12 см<sup>3</sup> вод. и 9 см<sup>3</sup> соляной кислоты ( $d$  1,19), 1,03 г нитрита натрия в 5 см<sup>3</sup> воды. К диазосоединению прибавлен раствор 4,66 г  $\text{TiCl}_3$  в 17 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ . По прошествии трех часов осадок отфильтрован и промыт водой. После высушивания его получено около 1,8 г. Розовые кристаллы с температурой разложения  $98-98,5^\circ$ .

Навески: 0,2004 и 0,1990 г; ушло на титрование  $\frac{1}{50}$  н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  29,88 и 29,88 см<sup>3</sup>  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{TiCl}_5$ . Вычислено  $\%_0$ :  $\text{Ti}$  29,98.  
Найдено  $\%_0$ :  $\text{Ti}$  30,48; 30,69

В этом случае получается исключительно комплекс, содержащий две молекулы диазосоединения на одну молекулу хлористого таллия.

8. Хлористый  $\alpha$ -нафтилдиазоний и  $\text{TiCl}_3$ 

При  $0^\circ$  из 2,14 г  $\alpha$ -нафтиламина в 12 см<sup>3</sup> воды и 6 см<sup>3</sup> соляной кислоты ( $d$  1,19) и 1,03 г нитрита натрия в 5 см<sup>3</sup> воды получено диазосоединение, которое введено в реакцию с 4,66 г  $\text{TiCl}_3$  в 17 см<sup>3</sup> воды. После двухчасового стояния выделившийся осадок комплекса отфильтрован и промыт водой; после высушивания в вакуум-эксикаторе его получено около 4,2 г. Светложелтые, быстро зеленеющие кристаллы, плохо растворимые в воде. Температура разложения  $71-72,5^\circ$ .

Навески: 0,2004 и 0,2014 г; ушло на титрование  $\frac{1}{50}$  н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  40,82 и 40,86 см<sup>3</sup>  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{TiCl}_4$ . Вычислено  $\%_0$ :  $\text{Ti}$  41,72.  
Найдено  $\%_0$ :  $\text{Ti}$  41,63; 41,46

## Определение ионизированного хлора

Навеска 0,1014 г; ушло на связывание галоида  $8,3 \text{ см}^3 \frac{1}{20} \text{ н. AgNO}_3$   
 Найдено 19,45% Cl, что соответствует двум атомам хлора

9. Разложение комплекса  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{TiCl}_4$ 

а) Разложение сухого комплекса. В сухую колбу с обратным холодильником, нагреваемую на водяной бане до  $70-80^\circ$ , небольшими порциями внесено 19 г комплекса. При реакции наблюдалось бурное выделение азота и небольших количеств хлора. Разложение проходит очень бурно; при прибавлении еще больших количеств комплекса реакционную массу выбрасывает через холодильник.

После разрушения комплекса летучие вещества отогнаны с водяным паром, в остатке небольшое количество  $\text{TiCl}_3$  (3 г) и немного смолистых веществ, содержащих таллий, в растворе  $\text{TiCl}_3$ . В отгоне обнаружено небольшое количество фенола, около 0,2—0,3 г дифенила с т. пл.  $70^\circ$  (после кристаллизации из спирта), около 2 г хлорбензола с т. кип. около  $130^\circ$ :

$$d_4^{20} 1,1020; n_D^{20} 1,5242$$

б) Разложение в присутствии воды. 20 г комплекса суспендированы в  $100 \text{ см}^3$  воды и нагреты в течение 2 часов на водяной бане. При реакции наблюдалось выделение азота, небольших количеств хлора и частичное осмоление веществ.

Продукт реакции отогнан с водяным паром. Из отгона выделено около 1,5 г хлорбензола с т. кип. около  $131^\circ$ :

$$d_4^{20} 1,1015; n_D^{20} = 1,5243$$

Около 1 г фенола с т. кип.  $183^\circ$  и незначительные количества дифенила (2) с т. пл.  $70^\circ$ . Смешанная проба с чистым дифенилом депрессии не дала.

В остатке  $\text{TiCl}_3$ , небольшое количество  $\text{TiCl}$  и смолистых веществ, содержащих таллий.

## Выводы

1. Получен и изучен целый ряд комплексов хлористого таллия с диазосоединениями, строение которых можно представить соответственно формулам (II) и (III).
2. Разложение комплексов при нагревании протекает по схемам (2), (3), (4), в присутствии воды — по схемам (2), (3), (4) и (5).

Поступило в Редакцию  
 7 июня 1934 г.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА В ЭФИРО-ВОДНОМ РАСТВОРЕ  
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В. А. Плотников, И. Л. Кацнельсон и С. Г. Фридман

Научно-исследовательский ин-т химии ВУАН, Киев

Электрохимическое окисление толуола исследовалось различными авторами как в водных, так и в неводных растворителях в присутствии электролитов — минеральных кислот.

В зависимости от растворителя и условий реакции различными исследователями получены различные продукты, являющиеся результатом электрохимического окисления толуола.

Так, например, Лоу и Перкин<sup>1</sup> получили при электрохимическом окислении суспензии толуола в воде, подкисленной серной кислотой, исключительно углекислоту и воду.

Фихтер и Штоккер<sup>2</sup>, детально изучившие процесс электрохимического окисления толуола в водной среде, получили толухинон (толугидрохинон), являющийся главным продуктом реакции, ничтожное количество бензойного альдегида, гидрохинона и фенола.

Митчелль<sup>3</sup>, применявший катализаторы-переносчики кислорода, как, например, сульфат марганца и хрома, при электрохимическом окислении толуола в сернокислотной водной среде получил небольшое количество бензойного альдегида, углекислоту и воду.

Различные продукты были получены и при применении органических растворителей с той разницей, что бензойный альдегид всегда является одним из продуктов реакции. Так, например, при электролитическом окислении толуола в спиртовом растворе разбавленной серной кислоты Ренар<sup>4</sup> получил бензойный альдегид и фенозу, Мерцбахер и Смит<sup>5</sup> — бензойный альдегид и этиловый эфир бензойной кислоты, Пулс<sup>6</sup> — те же продукты и пара-сульфонбензойную кислоту.

Лоу и Перкин<sup>1</sup>, применяя ацетон как растворитель в присутствии серной кислоты, получили бензойный альдегид (около 7%) и масло, вероятно бензиловый спирт.

Мани и Паульсон<sup>7</sup> считают, что спирт, ацетон и четыреххлористый углерод как растворители не дают хорошего выхода при электрохимическом окислении толуола. На основании своих опытов они пришли к выводу, что уксусная кислота способствует увеличению выхода бензойного альдегида.

Применяя уксусную кислоту как растворитель в присутствии азотной кислоты, они получили при электролизе толуола около 18—19% бензойного альдегида.

В. А. Плотников<sup>8</sup> показал, что эфирные растворы орто-фосфорной кислоты являются хорошими проводниками электричества (удельная проводимость меняется в зависимости от концентрации фосфорной кислоты, в пределах  $3,18 \cdot 10^{-2}$  для 90,71% раствора фосфорной кислоты и кончая  $0,736 \cdot 10^{-5}$  для 12,7% раствора фосфорной кислоты в эфире).

Эта система является более удобной для электропрепаративной работы с органическими веществами, так как:

а) большая растворимость органических соединений в этой системе дает возможность вести процесс в гомогенной среде, при значительных концентрациях деполаризатора;

в) применение фосфорной кислоты, взамен обычно применяемой серной кислоты, окажет меньшее корродирующее действие на материал сосуда и, кроме того, исходные продукты, как и продукты реакции, не так сильно осмоляются.



Мы применяли не безводную фосфорную кислоту, а уд. веса 1,7, так как и эта кислота смешивается с эфиром во всех отношениях.

В план нашей работы входили изучение растворимости толуола в этой системе, ход и результаты его электрохимического окисления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость толуола в системе эфир—вода—фосфорная кислота. Как известно, эфир смешивается с толуолом и фосфорной кислотой во всех отношениях, причем в последнем случае происходит выделение большого количества тепла. Тoluол и фосфорная кислота не смешиваются друг с другом.

Мы искали такое объемное соотношение эфира и фосфорной кислоты (уд. веса 1,7), при котором растворялось бы наибольшее количество толуола, а количество фосфорной кислоты было бы достаточное, чтобы обеспечить хорошую электропроводность.

Растворимость толуола в системе эфир-фосфорная кислота (уд. вес 1,7) в объемных единицах

ТАБЛИЦА 1

Эфир см <sup>3</sup>	Фосфорн. к-та в см <sup>3</sup>	Объемное отнош. взят. эфира ко взятой фосф. к-те	Раствори- мость толуо- ла в см <sup>3</sup>	% раствор. толуола во взятом объ- еме эфир + фосф. к-ты	Объемн. <sup>1</sup> % эфира в общей смеси	Объемн. <sup>1</sup> % фосф. к-ты в общей смеси	% <sup>1</sup> толуола в общей смеси
5	10	1:2	0,15	1,0	33,0	66,0	1,0
10	15	2:3	0,4	1,6	39,37	59,05	1,58
5	5	1:1	0,45	4,5	47,74	47,74	4,52
15	10	3:2	2,90	11,6	53,75	31,84	10,39
25	15	5:3	4,50	11,25	56,18	33,71	10,11
5	2,5	2:1	0,80	10,66	60,24	30,12	9,64
35	15	7:3	6,1	12,20	62,39	26,74	10,27
25	10	5:2	4,4	12,57	63,45	25,37	10,18
15	5	3:1	2,4	12,0	66,95	22,34	10,71
35	10	7:2	5,8	12,88	68,90	19,69	11,41
20	5	4:1	3,2	12,80	70,92	17,73	11,35
25	5	5:1	4,0	13,33	73,53	14,71	11,76
30	5	6:1	4,3	12,28	76,33	12,73	10,94

Из табл. 1 видно, что наиболее подходящим является соотношение

2 объемн. единицы фосфорной кислоты

5 объемн. единиц эфира,

растворяется 10,13% толуола и 25,37% фосфорной кислоты. Смесь такого состава служила анолитом, с которым мы проводили свои опыты.

### Выбор анода

Были испытаны такие электроды: перекись свинца, свинец, алюминий, никель, фит и платина. Все, кроме платины, оказались непригодными для электролиза, так как довольно быстро разрушаются. Платиновый винклеровский электрод, бывший в качестве анода, по истечении приблизительно двухнедельной работы им оказался разрушенным в нескольких местах. Разрушение платинового анода объясняется, повидимому, действием на платину образующихся перекисей.

<sup>1</sup> Рассчитано на сумму взятых объемов без учета последующей контракции.

Опыты проводились в стеклянном сосуде цилиндрической формы, в котором помещались пористая диафрагма, платиновые электроды и электролитная жидкость состава:

Анолит — 38 см<sup>3</sup> эфира, 15 см<sup>3</sup> водной фосфорной кислоты, 7 см<sup>3</sup> толуола  
Католит — 30 „ „ 10 „ фосфорной кислоты

Сосуд герметически закрывался пробкой с газоотводной трубкой для выделяющихся газов, собиравшихся в измерительный цилиндр. В цепь включался газовый кулометр для расчета выхода по току и для сравнения выделения газов из кулометра и электролизера. Сосуд извне охлаждался проточной водой, и температура держалась около 16—18°.

Плотность тока в различных опытах колебалась в пределах 0,15 до 2,1 А/дм. Напряжение на клеммах — 25—40 В.

Электропроводность по мере хода электролиза вначале постепенно возрастает, а затем постепенно падает.

Выделение газов из электролизера и газового кулометра во время хода опытов можно характеризовать табл. 2, полученной в одном из опытов (в других опытах получены аналогичные данные).

ТАБЛИЦА 2  
Выделение газов в см<sup>3</sup>  
(Отсчеты производились по выделении 100 см<sup>3</sup> газа из кулометра)

Газовый кулометр	Электролизер	Разность	Газовый кулометр	Электролизер	Разность
100	90	+ 10	100	90	+ 5
100	78	+ 22	100	105	- 5
100	70	+ 30	100	105	- 5
100	85	+ 15	100	100	0
100	90	+ 10	100	105	- 5
100	100	0	100	100	0
100	100	0	100	95	+ 5
100	95	+ 5	100	100	0
100	105	- 5	100	100	0
100	100	0	100	105	- 5

Сравнение выделения газов из кулометра и электролизера показывает, что из электролизера выделяется не только меньшее, а иногда равное, либо даже большее количество газов, чем из газового кулометра. Отсюда можно сделать предположение, что имеет место окисление до СО<sub>2</sub> и СО.

Газовый анализ выделяющихся газов, действительно, подтвердил это предположение. В составе выделяющихся газов из электролизера, найдено СО<sub>2</sub> (до 16%), СО — 1,3—2,6%.

После прохождения через электролит теоретически высчитанного количества электричества при плотности тока 0,62—1,12 А/дм<sup>2</sup> анолит подвергался перегону с водяным паром. Перегон экстрагировался эфиром. Эфирный раствор обрабатывался вначале раствором соды, для перевода бензойной кислоты в водный раствор, а затем крепким раствором бисульфита натрия, для перевода бензойного альдегида в бисульфитное соединение. Бисульфитное соединение затем разлагалось раствором соды, а выделившийся бензойный альдегид отгонялся водяным паром и определялся в форме либо фенилгидразона, либо бензгидразона. Результаты даны в табл. 3.

Водный раствор после экстрагирования эфиром подщелачивался содой, выпаривался (вместе с содовой вытяжкой), а затем подкислялся разбавленным раствором серной кислоты. Бензойной кислоты не оказалось.

Эфирный раствор, оставшийся после обработки бисульфитом натрия, выщивался сернокислым натрием и эфир отгонялся. В колбе оставалось несколько капель жидкости светложелтого цвета, с запахом крезолов.

Фихтер<sup>9</sup> указывает, что при низких плотностях тока толуол окисляется в водном растворе серной кислоты в толухинон (толугидрохинон) и гидрохинон.

Экстрагируя разбавленную водой электролитную жидкость (после прохождения теоретически вычисленного количества электричества, при плотности тока  $15—0,47 \text{ А/дм}^2$ ) свежим толуолом, как указано Фихтером и Штокером<sup>2</sup>,

ТАБЛИЦА 3

Колич. взя- того толуола в г	Плот- ность тока $\text{А/дм}^2$	Воль- таж	Показан. газового кулометра в л	Количество		% выхода бензальде- гида по току
				фенил гидразо- на в г	бензгид- разона в г	
13,2	0,65	25—40	5,21	0,0136	—	0,1
17,6	0,95	25—40	12,80	—	0,194	0,85
6,06	1,12	25—40	4,50	0,1420	—	1,08

прибавив к толуольному слою небольшое количество воды, мы пропускали через створ струю сернистого газа для восстановления толухинона в толугидрохинон, который переходит в водный раствор. Водный раствор экстрагировался эфиром и сушился сернокислым натрием. Толугидрохинона (толухинона) мы не обнаружили.

При применении небольших плотностей тока  $—0,15—0,47 \text{ А/дм}^2$  и при отсутствии диафрагмы бензойного альдегида не получается.

### Выводы

1. При электрохимическом окислении толуола в системе эфир—водная фосфорная кислота происходит как окисление метильной группы, так и разрушение бензольного кольца с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .
2. Выход бензойного альдегида мал; он увеличивается с увеличением плотности тока. При малых плотностях тока бензойный альдегид не получается.

Поступило в Редакцию  
7 июня 1934 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lawa, F. Perkin, Trans. Faraday Soc. **1**, 31; I. Chem. Soc. **91**, 258 (1907). — 2. Fr. Fichter u. R. Stocker, Ber. **47**, 2003 (1914); Fr. Fichter, Zts. Electroch. **19**, 781 (1913). — 3. R. W. Mitchell, Trans. Amer. Electr. Soc. **56**, 17 (1929). — 4. Renard, C. r. **92**, 965. — 5. A. Merzbacher, a. Ed. Smith, J. Amer. Soc. **22**, 723. — 6. K. Puls, Ch. Ztg. **25**, 263 (1901). — 7. C. Mann, P. Paulson, Trans. Amer. Electr. Soc. **47**, 12 (1925). — 8. В. А. Плотников, Ж. Р. Х. О. **35**, 1282 (1904). — 9. Fr. Fichter, Trans. Amer. Electr. Soc. **45**, 20 (1924).



## ИЗУЧЕНИЕ ПИРОГЕНЕТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ УПЛОТНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

## IV. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛЕНОВ И АМИЛЕНОВ

М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина

Гос. инст. высоких давлений

При изучении кинетики полимеризации олефинов с числом углеродных атомов более трех основной методической трудностью является необходимость учета изомерии.

Не говоря уже о сложности изготовления чистых изомеров, даже в случае строгой индивидуализации исходных углеводородов, вполне вероятная в процессе изомеризация, вообще говоря, может сильно осложнить кинетику реакции.

Поэтому в настоящей работе мы ограничились задачей установить в качестве предварительного исследования лишь основные закономерности изменения кинетики в зависимости от усложнения молекулы олефина.

Этот вопрос представляет значительный практический интерес для понимания механизма крекинг-процесса и почти совсем не освещен в литературе \*.

## Методика

Опыты полимеризации бутиленов проводились в толстостенных запаянных трубках с точно измеренной емкостью, помещаемых в описанную одним из нас ранее изотермическую бомбу<sup>3</sup> с противодавлением, задаваемым водородом. Опыты с амиленом осуществлялись непосредственно в бомбе, как это имело место при проведении работы с этиленом<sup>4</sup> и пропиленом.<sup>5</sup>

В обоих случаях количество образовавшихся полимеров определялось путем взвешивания остатка после отгонки исходных продуктов.

В качестве исходных углеводородов были использованы следующие продукты:

1. Изобутилен был получен из изобутилового спирта Кальбаума и Ипатьева пропусканием паров над окисью алюминия при 380—400°. Сделанный анализ полученного газа при помощи дробного поглощения серной кислотой показал, однако, что полученный изобутилен содержит 24% нормального бутилена.
2. Псевдобутилен был получен по Кингу<sup>7</sup> из нормального бутилового спирта ацетон-бутилового брожения, предоставленного ИРЕА.

Спирт выкипал на 98% в пределах 117,2—117,4° при 749 мм;  $d_{15}^{15}$  0,813  $n_D^{20}$  1,3996.

Полученный газ дал при сернокислотном анализе содержание изобутилена лишь в 2,5%. Утверждение Кинга, что при дегидратации нормального бутилового спирта над нанесенной на пемзу фосфорной кислотой образуется лишь  $\beta$ -бутилен, нами не проверялось, и не исключена возможность присутствия в газе некоторого количества  $\alpha$ -бутилена.

\* Единичные наблюдения гомогенной термополимеризации изобутилена под давлением приводят С. В. Лебедев и Г. Г. Коблянский<sup>1</sup> и для нормальных бутиленов под атмосферным давлением при 600—900° описывают Денстан, Хат и Уилер.<sup>2</sup>

3. Амилен был получен по Ипатьеву при пропускании паров амилового спирта брожения над окисью алюминия при 380—400°.

Полученная после тщательного фракционирования фракция выкипала в пределах 27—36°. Поглощением серной кислотой 1,84 и при помощи бромного числа установлено, что предельные углеводороды в полученной фракции практически отсутствовали.

### Кинетика полимеризации изобутилена

Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Полимеризация изобутилена

Т°	Испр. продолж. в мин. $\tau$	С г-мол./л	x	$K = \frac{x}{C\tau}$ · 10 <sup>3</sup>	lg K · 10 <sup>4</sup>	
					эксперим.	вычисл.
370	25,5	2,29	0,143	2,5	1,39	1,40
370	25,5	2,57	0,170	2,6	1,41	—
370	58,5	1,77	0,231	2,2	1,34	—
370	58,5	2,96	0,390	2,2	1,34	—
370	58,5	5,07	0,648	2,2	1,34	—
370	65	2,20	0,361	2,4	1,38	—
370	65	3,75	0,592	2,4	1,38	—
370	65	4,04	0,664	2,5	1,40	—
370	104	4,45	0,916	2,0	1,30	—
360	79,5	2,80	0,327	1,47	1,17	1,17
360	79,5	3,75	0,448	1,50	1,18	—
350	122	2,86	0,312	0,89	0,95	0,92
350	122	4,20	0,442	0,86	0,93	—
350	122	2,31	0,210	0,75	0,87	—
350	122	3,36	0,315	0,77	0,89	—
350	122	5,04	0,479	0,78	0,89	—
340	188	2,46	0,216	0,48	0,67	0,67
340	188	3,21	0,307	0,51	0,71	—
330	302	3,14	0,250	0,26	0,42	0,42

В отличие от предыдущих работ<sup>4,5</sup>, для расчета константы скорости полимеризации изобутилена удовлетворительное постоянство константы при изменении температуры превращения было достигнуто при пользовании уравнением для средней скорости реакции

$$K = \frac{x}{C\tau},$$

где x — превращенная часть изобутилена, С — исходная концентрация изобутилена в граммах-молях в литре и  $\tau$  — продолжительность в минутах. Лишь для опыта 4, количество полимеров составило более 90%, было замечено заметное отклонение константы, что, вероятно, следует приписать значительной примеси нормальных бутенов, имеющих меньшую скорость полимеризации.

Таким образом, константа, выражающая среднюю скорость реакции для полного превращения до 60%, для приближенных расчетов оказалась вполне приемлемой.

Сравнение величин константы для каждой из трубок (а, б и с) одного опыта показывает, что при изменении начальной концентрации от 1,5 до 5,0 г-мол./л. относительная скорость, отнесенная к единице концентрации, остается практически постоянной.

ной. Следовательно, и в данном случае, как для этилена и пропилена, формальна наблюдается второй кинетический порядок реакции \*.

Температурная зависимость скорости реакции описывается уравнением

$$\lg K = 12,27 - \frac{9560}{T}.$$

Энергия активации реакции определяется величиной

$$E = 43\,000 \pm 1000 \text{ кал.}$$

Для установления характера продуктов полимеризации конденсаты целого ряда опытов были разогнаны на фракции до 150°, 150—190° и остаток, кипящий выше 190°. Наиболее характерные данные состава полимеров приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2  
Состав полимеров изобутилена

№ оп.	Т°	С	Разгонка в весовых % полимеров		
			до 150°	150—190°	выше 190°
6а	350	2,86	33	23	38
6б	350	4,20	30	20	34
7с	350	5,04	32	20	47
2а	370	1,77	(32)	20	32
2б	370	2,96	37	24	37
2с	370	5,07	37	20	41

Условно принимая фракции: до 150° за димер, фр. 150—190 за тример и остаток выше 190° за высшие полимеры, на основании данных табл. 2, можно заключить, что с ростом начальной концентрации изобутилена количество образовавшихся высших полимеров растет.

Это наблюдение вполне совпадает с тем, что увеличение давления изобутилена должно сдвигать равновесие полимеризации—деполимеризации в сторону большей глубины уплотнения.

#### Кинетика полимеризации псевдобутилена

Экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Как и в случае изобутилена в графе 6 приведены значения средней скорости полимеризации, вычисленные по уравнению

$$K = \frac{x}{C\tau}.$$

Сравнение данных, полученных для трубок с различной концентрацией псевдобутилена, заложенных вместе в одном опыте при всех температурах вполне подтверждает наличие второго кинетического порядка, наблюдавшегося для других олефинов.

\* Как было указано нами раньше, <sup>4</sup> невозможность описания кинетики полимеризации олефинов во времени при помощи обычного уравнения для бимолекулярных реакций обусловлена способностью исходного углеводорода реагировать с продуктами реакции.



ТАБЛИЦА 3

Полимеризация псевдобутилена

Т°	Исправл. продолж. в мин. $\tau$	Концентр. $C_4H_8$ в г-мол./л	Прореагир. часть $x$	$K = \frac{x}{C\tau}$ $\cdot 10^3$	$\lg K \cdot 10^4$	
					экспер.	вычисл.
380	63,5	2,75	0,312	1,75	1,24	1,28
380	63,5	4,30	0,460	1,70	1,23	—
380	63,5	5,52	0,619	1,80	1,26	—
370	34	3,61	0,139	1,15	1,06	1,08
370	76,5	1,74	0,167	1,25	1,10	—
370	76,5	3,68	0,299	1,05	1,02	—
370	76,5	4,48	0,402	1,15	1,06	—
370	90	3,30	0,391	1,30	1,11	—
370	90	3,37	0,410	1,35	1,13	—
360	118	3,61	0,266	0,63	0,80	0,84
350	185	2,90	0,246	0,46	0,66	0,66
350	185	4,34	0,347	0,42	0,62	—
340	282	3,75	0,238	0,23	0,36	0,44
340	282	4,53	0,412	0,32	0,50	—
330	404	3,63	0,241	0,165	0,22	0,21

Температурная зависимость скорости полимеризации выражается уравнением

$$\lg K = 10,01 - \frac{8310}{T}$$

Энергия активации определяется величиной

$$E = 38\,000 \pm 1\,000 \text{ кал.}$$

#### Кинетика полимеризации амиленов

В виду того, что вместо индивидуального углеводорода или определенной изомеров в нашем распоряжении была смесь амиленов неизвестного состава, где всего оказалось необходимым определить характер изменения скорости реакции во времени.

Приведенная в табл. 4 серия опытов 18—23 показала, что в смеси, повидимому, присутствуют в заметном количестве более легко полимеризующиеся изомеры (повышенные значения константы в опытах с малой глубиной полимеризации).

Тем не менее, при пользования обычным уравнением для бимолекулярной реакции вычисленная константа скорости для глубины превращения около 20—25 % является почти постоянной, и для дальнейших расчетов мы пользовались этим значением, хотя оно, конечно, действительного механизма реакции не описывало.

Приведенные в табл. 4 опыты 21 и 24—29, поставленные с таким расчетом, чтобы сохранить примерно постоянную глубину превращения, дают возможность установить следующую приближенную температурную зависимость скорости полимеризации амиленов, полученных из изоамилового спирта брожения:

$$\lg K = 9,83 - \frac{8350}{T}$$

Приближенная величина энергии активации отвечает

$$E = 38\,000 \pm 2\,000 \text{ кал.}$$

ТАБЛИЦА 4  
Полимеризация амилена

№ оп.	Т°	Исправл. продолж. в мин. $\tau$	Исход. концен- трац. 2-мол./л C	Прореаги- ров. часть x	$K = \frac{x}{C\tau} \cdot 10^4$	$K_2 = \frac{x}{C\tau(1-x)} \cdot 10^4$	$\lg K \cdot 10^4$	
							экспер.	вычисл.
Влияние продолжительности								
18	350	60	3,83	0,076	3,3	3,6	—	—
19	350	120	3,00	0,102	2,8	3,1	—	—
20	350	120	3,21	0,103	2,7	3,0	—	—
21	350	360	3,16	0,233	2,1	2,7	—	—
22	350	390	3,12	0,251	2,1	2,8	—	—
23	350	558	3,21	0,306	1,7	2,5	—	—
Влияние температуры								
21	350	360	3,16	0,233	—	2,7	0,43	0,43
24	360	230	3,12	0,215	—	3,8	0,58	0,64
25	370	151	3,08	0,249	—	4,1	0,85	0,84
26	370	151	3,30	0,255	—	6,1	0,79	0,84
27	390	61	3,10	0,222	—	15,1	1,18	1,24
28	390	61	3,30	0,291	—	20,4	1,31	1,24
29	420	10	3,36	0,164	—	58,4	1,77	1,78

Влияние строения и молекулярного веса олефинов  
на кинетику полимеризации

В табл. 5 приведены значения констант скоростей для изученных олефинов при 370° и величины  $B$  и  $E$  в уравнении

$$\lg K = B - \frac{E}{4,57 T}$$

Суммируя экспериментальные данные, полученные нами при изучении термической полимеризации этилена<sup>4</sup>, пропилена<sup>5</sup>, бутиленов и амиленов под высоким давлением, можно установить следующие общие закономерности:

1. Во всех наблюдаемых случаях реакция протекает практически лишь гомогенно и гетерогенный эффект остается незаметным.
2. Несмотря на то, что механизм реакции безусловно отличен от обычного консеквативной бимолекулярной реакции, формально наблюдается второй кинетический порядок.

ТАБЛИЦА 5  
Сравнительная таблица кинетики полимеризации олефинов

Наименование	$B$	$K \cdot 10^3$ при 370°	Отношение скорости к этилену	$E$ в кал.	Отклонение в определении $E$ в к.
Этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ . . . . .	10,85	6,2	1,00	38 400	$\pm 200$
Пропилен $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ . . . . .	10,2	2,0	0,32	38 000	$\pm 500$
Псевдобутилен $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ . . . . .	10,0	1,1	0,13	38 000	$\pm 1000$
Изобутилен $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH}_2$ . . . . .	12,3	2,5	0,40	43 000	$\pm 1000$
Амилены (неизвестн. строения)	9,8	0,7	0,11	38 000	$\pm 2000$

3. Скорость реакции полимеризации олефинов нормального строения падает с увеличением молекулярного веса.

4. Наличие двух цепей у одного из атомов углерода двойной связи обуславливает повышенную скорость реакции полимеризации олефинов.
5. Величина энергии активации для полимеризации нормальных олефинов в пределах точности определения не меняется с увеличением молекулярного веса.
6. Сопоставляя близость величин энергии активации для гомологов нормального строения с закономерным падением скорости реакции при увеличении молекулярного веса, следует предположить, что наличие одиночных цепей у двойной связи, практически не изменяя энергетической характеристики этой связи, создает некоторые стерические затруднения для реакции.
7. Наличие двух цепей у одного из углеродных атомов двойной связи, повидимому, изменяет энергетическую характеристику олефиновой группировки, что приводит к увеличению энергии активации реакции полимеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Лебедев и Г. Г. Коблянский, Ж. Р. Х. О. **61**, 2176 (1929). — 2. A. E. Astan, T. N. Hague and R. V. Wheeler, Ind. Eng. Chem. **26**, 307—14 (1934). — 3. И. Краснокутский и М. С. Немцов, Ж. О. Х. **4**, 134 (1934). — 4. М. В. Краузе, Немцов и Е. А. Соскина, статья 2. Ж. О. Х. в настоящем номере, стр. 356—60. — 5. Статья 3. в настоящем номере. стр. 263—67. — 6. М. Б. Маркович и В. В. Улевский, Нефт. Хоз. **22**, 425 — 44 (1930). — 7. King, Chem. Soc. **115**, 1406 (1919).

Поступило в Редакцию  
10 июля 1934 г.



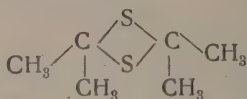
## ТИОКЕТОНЫ ЖИРНОГО РЯДА

### 1. ДЕЙСТВИЕ ПЯТИСЕРНИСТОГО ФОСФОРА НА КЕТОНЫ ЖИРНОГО РЯДА

А. Е. Кретов и Я. Ф. Комиссаров

Действие сернистых соединений фосфора на кетоны служило предметом многих исследований.

Еще Вислиценус<sup>1</sup> показал, что при действии  $P_2S_3$  на ацетон получается тиокетон с т. кип.  $183-185^\circ$ , представляющий собой по результатам определения плотности п. димер тиацетона, <sup>2</sup> которому впоследствии на основании исследования его химических свойств Лахом<sup>3</sup> было приписано строение



Аутенрихт,<sup>4</sup> исследуя ту же реакцию взаимодействия  $P_2S_3$  с ацетоном и не подтверждая данных Вислиценуса о легкости взаимодействия этих веществ, прибег к нагреванию смеси в запаянной трубке при  $120-130^\circ$  и получил таким образом дитиацетон с очень плохим выходом.

Для замещения кислорода карбонильной группы на серу в сложных циклических кетонах, ряд авторов<sup>5</sup> пользовался пятисернистым фосфором, и хотя в своих работах эти исследователи не приводят определений молекулярного веса синтезированных ими тиокетонов, имеются все основания предполагать, что при этом получались мономерные тиокетоны, так как даже простейший ароматический тиокетон—тиобензофенон—в мономолекулярной форме не полимеризуется даже при стоянии в течение года<sup>6</sup>.

Известны также случаи, когда при действии сернистых соединений фосфора на кетоны происходит не замещение кислорода на серу, а образование других продуктов. Так, при действии  $P_2S_5$  на 1,4-дикетоны<sup>7</sup>, например ацетонилацетон, получаются производные тиафана в данном случае диметилтиофен.

С другой стороны, при действии сероводорода на кетон, насыщенный хлористым водородом, Бауман и Фром<sup>8</sup>, исследовавшие эту реакцию по отношению к ацетону и Летер<sup>9</sup>, работавший с метилэтилкетон, выделили в качестве основного продукта реакции тримеры соответственных тиокетонов. Бауман и Фром<sup>10</sup> утверждают, что основным продуктом реакции является монотиоацетон (который вследствие высокой летучести и отвратительнейшего запаха изолировать им не удалось), в дальнейшем полимеризующийся в тример.

Бауман и Фром<sup>11</sup> показали, что при нагревании тритиаацетона при температуре близкой к его т. кип., он деполимеризуется с образованием дитиаацетона.

<sup>1</sup> Wislicenus, Zts. Ch. 12, 324 (1869).

<sup>2</sup> Claus, Ber. 8, 532 (1875).

<sup>3</sup> Lach, Ber. 16, 1787 (1883).

<sup>4</sup> Autenrieth, Ber. 20, 373 (1887).

<sup>5</sup> Arnold, J. pr. Chemie (2) 64, 191; Meyer - Sraneski, Ber. 33, 2580 (1900) DRP № 39074.

<sup>6</sup> Staudinger, Freudenberg, Ber. 61, 1576 (1928),

<sup>7</sup> Paal, Ber. 18, 367, 2251 (1885).

<sup>8</sup> Baumann, Fromm, Ber. 22, 1035 (1889).

<sup>9</sup> Leteur, C. r. 136, 1459 (1903).

<sup>10</sup> Baumann, Fromm, Ber. 22, 2593 (1889).

<sup>11</sup> Baumann, Fromm, Ber. 22, 1043 (1889).

Нам казалось интересным исследовать действие сернистых соединений фосфора простейшие кетоны жирного ряда с тем, чтобы путем определения молекулярно-веса образующихся продуктов проследить, как отражается усложнение строения одного кетона на степень полимеризации образующегося тиокетона.

Так как наши опыты воздействия трехсернистого фосфора на метилэтилкетон (даже при нагревании смеси на водяной бане в течение 8 часов в толуольной среде) не происходит образования тиокетона, мы остановились на пентасернистом фосфоре в качестве агента для получения тиокетонов.

Мы прибегали к действию  $P_2S_5$  на кетоны в индифферентном растворителе (толуоле), так как иногда <sup>1</sup> это заметно повышает выход тиокетона.

Однако в нашем случае выхода тиокетонов были очень незначительные, причем продукт реакции при вакуум-разгонке кипел обычно в интервале около  $10^\circ$  и был, видимо, не вполне чист.

До настоящего времени нами проверено воздействие пентасернистого фосфора на ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон, дипропилкетон и диизобутилкетон. При этом оказалось, что первые три кетона переходят в димеры тиокетонов, тогда как диизобутилкетона был получен, главным образом, неполимеризованный диизобутилтиокетон <sup>2</sup>.

Тиокетон, полученный из дипропилкетона, представляет собой на основании определения молекулярного веса смесь мономера с димером с преобладанием пер-

Следует подчеркнуть, что неполимеризованные тиокетоны жирного ряда (за исключением разве неизолированного Бауманом и Фромом монотиоацетона и монопроизводного ацетоуксусного эфира <sup>3</sup>, тиокетонный характер которого нельзя считать вполне установленным) до сих пор, насколько нам известно, не были описаны в литературе.

Полученные нами тиокетоны представляют собой жидкости уд. веса, несколько превышающего уд. вес воды, хорошо растворимые в органических растворителях, окрашенные в желтовато-красный цвет различной интенсивности.

Полученные нами тиокетоны содержат атом серы, придающий им сильную окислительную способность: они легко подвергаются действию окислительных агентов, вступают в реакции присоединения, например сулемы и т. д.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Действие пентасернистого фосфора на ацетон

Смесь из 100 см<sup>3</sup> ацетона, 75 г. толуола и 50 г пентасернистого фосфора нагревалась на водяной бане с обратным холодильником в течение 10 часов. Часть осталась на дне колбы, образовалась красная жидкость с сильным неприятным запахом. Смесь была перегнана с водяным паром, толуольный слой был отделен и высушен. После отгонки толуола оставалось 10 г интенсивно красной жидкости, которая при перегонке, главным образом, при  $182-185^\circ$  и обладавшей всеми свойствами дитиоацетона.

### 2. Действие $P_2S_5$ на метилэтилкетон

К раствору 100 г метилэтилкетона в 400 г толуола было добавлено 100 г порошка  $P_2S_5$ . При этом наблюдалось незначительное разогревание. Смесь нагревалась с обратным холодильником на водяной бане в течение 8 часов. После нагревания смеси толуольный раствор приобрел красный цвет и интенсивный,

<sup>1</sup> Ср. Tafel, Lawaszek, Ber, 40, 2842 (1907).

<sup>2</sup> Надо полагать, что высшие гомологи его, а также близкие по строению и составу тиокетоны будут существовать преимущественно в мономерной форме.

<sup>3</sup> Mitra I. Ind. chem. Soc. 8, 471 (1931); 10, 71.



неприятный запах. На дне колбы оставался слой непрореагировавшего  $P_2S_5$ . Продукт реакции был перегнан с водяным паром и полученный таким образом толуольный раствор тиокетона отделен и высушен  $CaCl_2$ . На дне колбы, куда пропускали водяной пар, оставалась черная густая масса, содержащая сернистые органические соединения, которые дальнейшему исследованию не подвергались.

Толуол был отогнан в вакууме, после чего остаток (около 40 г) был подвергнут фракционированной вакуум-разгонке, в результате которой была выделена фракция, кипевшая при 15 мм при 120—130°, окрашенная в красноватый цвет, переходящий при стоянии в желтовато-зеленый и представляющая собой диметилэтилтиокетон.

#### Определение содержания серы по Кариусу

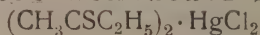
Навеска 0,1115 г: 0,3008 г  $BaSO_4$   
 $(C_4H_8S)_2$ . Вычислено %: S 36,38  
 Найдено %: S 37,05

Молек. вес: крископ. в бензоле: навеска бензола 16,36 г.

Навеска вещества 0,0850 г,  $\Delta^\circ = 0,16^\circ$ .

Молек. вес. Вычислено 176, найдено 167.

### 3. Получение сулемового комплекса диметилэтилтиокетона



К 3 г диметилэтилтиокетона было прибавлено 25 см<sup>3</sup> насыщенного спиртового раствора сулемы. Раствор тотчас же мутнеет и вскоре начинает выделяться мелкий кристаллический белый осадок. Осадок был на завтра отфильтрован и в виду удавшихся попыток перекристаллизации его промыт горячим спиртом для очистки от сулемы.

#### Определение содержания серы по Кариусу

Навеска 0,1282 г: 0,0688 г  $BaSO_4$   
 $C_8H_{16}Cl_2SHg$ . Вычислено %: S 7,16  
 Найдено %: S 7,37.

### 4. Действие $P_2S_5$ на диэтилкетон

К 25 г диэтилкетона в 75 г толуола было прибавлено 30 г пентасернистого фосфора. После нагревания смеси на водяной бане с обратным холодильником продукт реакции был подвергнут обработке, описанной при действии  $P_2S_5$  на метилэтилкетон. Было получено 8 г тиокетона, кипевшего после трехкратной вакуум-разгонки при 9 мм 135—150°. Полученный продукт гонится в виде желтой жидкости, в дальнейшем быстро краснеющей.

#### Определение содержания серы по Кариусу.

Навеска 0,1400 г: 0,3029 г  $BaSO_4$   
 $(C_5H_{10}S)_2$ . Вычислено %: S 31,3  
 Найдено %: S 29,72

Мелк. вес криоскоп. в бензоле. Навеска бензола 17,48 г. Навеска вещества 0,1378 г;  $\Delta^\circ = 0,192^\circ$ ; навеска вещества 0,2339 г,  $\Delta^\circ = 0,315^\circ$ .

Молек. вес. Вычислено 204, найдено 210.

Данные анализа по Кариусу свидетельствуют о неполной чистоте продукта.

Как и вышеописанные домеры тиокетонов, ди-диэтилтиокетон дает со спиртовым раствором сулемы осадок комплексного соединения.

### 5. Действие $P_2S_5$ на ди-пара-пропилкетон

После нагревания 20 г дипропилкетона<sup>1</sup>, 80 г толуола и 20 г пентасернистого фосфора и дальнейшей обычной обработки было получено в результате вакуум-

<sup>1</sup> Дипропилкетон был получен пропусканием паров норм. масляной кислоты над окисью титана, нагретой до 380—420° [Senderens, C. R. 148, 929; C. r. 149, 213].



перегонки 2 г красной жидкости, кипевшей при 40 мм в пределах 135—150° незначительным разложением. В колбе Кляйзена после перегонки оставалось много смолистого остатка.

Определение содержания серы по Кариусу.

Навеска 0,1191 г: 0,2074 г BaSO<sub>4</sub>

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>S. Вычислено %: S 24,61

Найдено %: S 23,92

Молек. вес криоскопич. в бензоле. Навеска бензола 14,58 г. Навеска вещества 0,1027 г;  $\Delta = 0,214^\circ$ ; навеска 0,1966;  $\Delta = 0,400^\circ$ ; навеска 0,2290 г;  $\Delta = 0,464^\circ$ . Молек. вес. Вычислено 130, найдено 169, 173, 173.

6. Действие пентасернистого фосфора на диизобутилкетон

В результате обычной обработки мы получили, исходя из 35 г диизобутилкетона<sup>1</sup>, 100 г толуола и 25 г пентасернистого фосфора, около 6 г тиокетона т. кип. 105—110° при 10 мм, представляющего собой интенсивно красное масло.

При прибавлении к спиртовому раствору тиокетона спиртового раствора  $\text{FeCl}_2$  тотчас же выделяется рыхлый, мелкокристаллический, желтоватый осадок левомоного комплекса.

Определение содержания серы по Кариусу.

Навеска 0,1165 г: 0,1700 г BaSO<sub>4</sub>

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>S. Вычислено %: S 20,26

Найдено %: S 20,04

Молек. вес криоскопич. в бензоле. Навеска бензола 13,50 г. Навеска вещ. 0,463 г;  $\Delta = 0,345^\circ$ . Навеска вещ. 0,2229 г;  $\Delta = 0,512^\circ$ .

Молек. вес. Вычислено (для мономера): 158, найдено: 161, 165.

Поступило в Редакцию  
12 июня 1934 г.

<sup>1</sup> Диизобутилкетон с т. кип. 164° был нами получен пропусканием паров изовалериановой кислоты над окисью тория, нагретой до 420° (С. г. 149, 213).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ  $\text{LiJ}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{RbJ}$  В ЖИДКОМ ИОДЕ

В. А. Плотников, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый

Научно-исследовательский институт Химии Всеукраинской Академии Наук

## Введение

Из галогенов, как растворителей в электрохимии исследованы жидкий хлор и еще более бром, электропроводящие растворы в котором впервые исследованы В. А. Плотников<sup>2</sup>. В то же время иод как растворитель почти не изучен. В этом отношении известна лишь одна работа Льюиса и Веллера<sup>3</sup> об электропроводности  $\text{KJ}$  в жидком иоде. Поэтому представляло несомненный интерес электрохимическое изучение также и иодных растворов. Настоящая работа является одной из работ, посвященных электрохимии иодных растворов.

## Материалы и метод исследования

Препараты  $\text{LiJ}$  и  $\text{NaJ}$  для исследования применялись „Kahlbaum chem. z. Ap.“, а  $\text{RbJ}$  — препарат Мерка.

Препараты тщательно обезвоживались, после чего они анализировались. Обезвоживался в атмосфере сухого водорода<sup>4</sup>, который пропускался через промывалки с растворами  $\text{KOH}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{LiJ}$  сыпали в большую фарфоровую лодочку, которую помещали в широкую стеклянную трубку, закрытую с обоих концов корковыми пробками, обернутыми асбестом. Трубку обсыпали песком и подогревали на электрической плитке. Обезвоживание производили при  $200 - 220^\circ$  в течение 4—5 часов.  $\text{LiJ}$  сперва плавился в склянке с кристаллизационной водой,<sup>5</sup> а потом превращался в сухую массу. Анализ после обезвоживания давал  $100\%$   $\text{LiJ}$  (титрование по Фольгарду). Растворы такого  $\text{LiJ}$  были вполне нейтральны.

$\text{NaJ}$  и  $\text{RbJ}$  сушили в сушильном шкафу при  $180 - 200^\circ$ . Обезвоживание  $\text{NaJ}$  и  $\text{RbJ}$  мы производили по тому методу, который часто применяют многие исследователи для высушивания  $\text{KJ}$ <sup>6</sup>. Анализ после обезвоживания давал величины весьма близкие к  $100\%$  (титрование по Фольгарду).

Иод — препарат „Kahlbaum resublim. puriss.“ (далее иод получали переработкой наших иодных остатков с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MnO}_2$ ) — возгоняли раза 4 с кальбаумовским  $\text{KJ}$  и  $\text{BaO}$  — с каждым в отдельности, а затем раза 2 со смесью  $\text{KJ}$  и  $\text{BaO}$ . Полученный сублимированный иод сушили над едким калием в течение 3—4 суток.

Для измерения электропроводности пользовались обычной установкой Крауша-Оствальда с переменным током (4 V), телефоном и точным магазином сопротивлений от 0,1 до 10 000 ом. Сосуд для электропроводности изготовлен из иенского стекла, а электроды из сплава платины + 15% иридия, так как жидкий иод разъедает чистые платиновые электроды, особенно при большой концентрации иодидов, как это показали Льюис и Веллер. Электроды были неплатиновые.

Форма сосуда показана на рис. 1. Размер сосуда приблизительно такой: на 17 см, диаметр около электродов 2,5 см. Сосуд закрывался пришлифованной стеклянной пробкой; длина шлифа 4 см, диаметр от 1,3 до 1,7 см (пробка была коническая, что значительно облегчало открывание сосуда даже при „запирании“ шлифа иодом). Сосуд закрепляли в держалке непосредственно в термостате с вазелиновым маслом на таком уровне, чтобы шейка сосуда была приблизительно на 2 см погружена в масло. Погружают сосуд в масло до такого уровня, насколько необходимо потому, что иод очень легко сублимировался на нижней поверхности пробки, если последняя хотя бы немного выступала над уровнем масла. Для того чтобы масло не попало в сосуд, благодаря поверхностному смачиванию, снаряд на шейку сосуда наматывали плотное и тугое кольцо из асбестового шнура, которое периодически менялось, как только оно впитывало немного масла.

Емкость сосуда определяли при 18° с помощью 0,01 н. раствора  $\text{KCl}$ , так как минимум звука при неплатинированных электродах для более концентрированных растворов  $\text{KCl}$  весьма размытый.

Электропроводность измеряли при 120, 130, 140 и 150° для  $\text{LiI}$  и при 130 и 140° для  $\text{NaI}$  и  $\text{RbI}$ . Температуру регулировали малой бунзеновской газовой горелкой. Колебания температуры во время измерений в пределах 0,2—0,3°. Минимум звука был слышен весьма ясно (тервал 1—1,5 мм) для чистого иода и небольших концентраций иода и был более размытым и глухим при больших концентрациях иодидов.

Для того чтобы убедиться в полноте растворения иодида, сосуд несколько раз вынимали из термостата, расплавленную массу тщательно перемешивали и снова определяли электропроводность. Получали, таким образом, постоянную величину электропроводности.

### Результаты измерений

Для каждой серии опытов взвешивали 10—15 г иода (с точностью до 2-го знака).

Навеску иодида взвешивали с точностью до 4-го знака по разности в весе стеклянной ампулки, в которой сохраняли иодид, и вносили в сосуд для электропроводности возможно быстрее, чтобы избежать увлажнения иодида. После 5—6 часов иодид снова тщательно сушили, так как во время повторных взвешиваний иодид мог частично увлажняться. Концентрацию иодида увеличивали до тех пор, пока с введением значительной навески электропроводность уже почти не изменялась.

Для того чтобы убедиться в том, что материал сосуда и условия сохранения иода от одного измерения до другого не влияют на величины электропроводности, в нескольких случаях определяли электропроводность через сутки и более, а также после нагревания в течение 3—4 часов при 150—180° при постоянной концентрации иодида. Электропроводность при этом не менялась.

Так как одна серия опытов требовала нескольких дней работы, то сосуд со сплавом иода и иодида сохраняли в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Шейка сосуда и пробка при этом тщательно закрывалась резиновой трубкой с зажимом.

При увеличении концентрации иодидов меняется и цвет сплава от серо-алюминистого для чистого иода до буроватого для  $\text{LiI}$ , красновато-бурого для  $\text{RbI}$ —при больших концентрациях иодида. Для  $\text{NaI}$  цвет сплава оставался тем же, как для чистого иода, так как  $\text{NaI}$  незначительно растворяется в жидком иоде.

Величина электропроводности для иода в наших опытах при 140° была: большая  $1,682 \cdot 10^{-4}$ , наименьшая  $0,902 \cdot 10^{-5}$ , в то время как Льюис и Веллингс имели иод с наименьшей электропроводностью при 140°— $2,16 \cdot 10^{-5}$ , а Рабинович<sup>7</sup> при 138,2°— $4,48 \cdot 10^{-5}$ .



Рис. 1.



Величины удельной и молярной электропроводности LiJ, NaJ и RbJ в жидком иоде для различных концентраций и при различных температурах приведены в табл. 2 и 3, а для сравнения в табл. 4 приведены данные Льюиса и Веллера электропроводности KJ в жидком иоде. Данные этих авторов мы в отношении обозначения концентраций перечислили на весовые и молярные проценты, так как указанные авторы определяли концентрацию в граммах KJ на 100 г иода, отношение удельной электропроводности к указанной концентрации они принимают пропорциональным молярной электропроводности.

ТАБЛИЦА 1

Удельная и молекулярная электропроводность LiJ в жидком иоде

Иода	LiJ	Концентрация		Удельная электропроводность				Разведение	Молек.
		весов. %	молек. %	120°	130°	140°	150°		
Серия № 1									
16,37				$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	—	—	
	0,1798	1,09	2,04	—	—	$2,65 \cdot 10^{-4}$	—	—	
	0,4546	2,70	5,0	$9,57 \cdot 10^{-4}$	$9,03 \cdot 10^{-4}$	$8,54 \cdot 10^{-4}$	—	1263,0	1
	0,5834	3,44	6,33	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	—	991,3	1
	0,8966	5,19	9,41	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	—	656,6	1
	1,5508	8,65	15,22	$3,96 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$	—	393,1	1
	2,4978	13,24	22,46	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$5,38 \cdot 10^{-3}$	—	256,1	1
	3,9908	19,60	31,62	$3,83 \cdot 10^{-2}$	$3,92 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-2}$	—	173,2	6
	5,2128	24,16	37,64	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,72 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	—	140,5	13
	6,5736	28,66	43,23	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	—	118,0	13

Серия № 2

13,13	—	—	—	—	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0862	0,65	1,23	—	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	5240,0	1
	1,1982	1,49	2,78	—	$4,56 \cdot 10^{-4}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$4,32 \cdot 10^{-4}$	2298,0	1
	0,4896	3,59	6,60	—	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	931,5	1
	0,9026	0,43	11,54	—	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$2,74 \cdot 10^{-3}$	530,3	1
	1,4520	9,96	17,34	—	$5,56 \cdot 10^{-3}$	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$5,57 \cdot 10^{-3}$	342,0	1
	2,3496	15,18	25,33	—	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	224,0	2

Так как определение удельного веса иодных растворов при температуре опытов связано с большими экспериментальными трудностями, то мы решили вычислить молекулярную электропроводность таким образом: навеску иода для каждой серии опытов делили на удельный вес иода ( $d_{133,5} = 3,918$ ), взятый из литературных данных \*, и получили объем жидкого иода. Таким же образом, навеску иодидов при каждой концентрации делили на удельный вес соответствующего иодида (также по литературным данным): LiJ  $d_{25} = 4,061$ ; NaJ  $d_{50} = 3,653$ ; RbJ  $d_{50} = 3,542$ ; KJ  $d_{50} = 3,114$  и получили приблизительный объем иодида, а потом, сделав предположение, что объем нашего раствора есть сумма объемов иода и иодида, складывали эти объемы и получали общий объем иодного раствора.

\* Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen.

ТАБЛИЦА 2

Удельная и молекулярная электропроводность NaJ в жидком иоде

Иода г	NaJ г	Концентрация		Удельная электропроводность		Разведение	Молек. электропроводн. при 130°
		весов. %	мол. %	130°	140°		

## Серия № 1

10,68	—	—	—	$0,97 \cdot 10^{-5}$	$0,92 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,1106	1,10	1,72	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	3739,0	0,479
	0,2440	2,23	3,83	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	1714,0	0,451
	1,1162	9,46	15,04	$3,61 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	407,3	0,147
	3,2096	24,89	33,71	$2,61 \cdot 10^{-4}$	—	168,4	0,061

## Серия № 2

9,96	—	—	—	$0,94 \cdot 10^{-5}$	$0,90 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0302	0,30	0,51	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	12660,0	2,202
	0,0596	0,59	1,00	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	6438,0	1,525
	0,1184	1,18	1,97	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	3261,0	0,934
	0,2076	2,04	3,41	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$	1878,0	0,590
	0,5560	5,29	8,64	$3,44 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	726,9	0,250
	1,7162	14,70	22,59	$3,76 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	263,3	0,099
	2,8128	22,02	32,36	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$	176,6	0,059

ТАБЛИЦА 3

Удельная и молекулярная электропроводность RbJ в жидком иоде

Иода г	RbJ г	Концентрация		Удельная электропроводность		Разведение	Молекул. электропроводн. при 130°
		весов. %	молек. %	130°	140°		

## Серия № 1

9,94	—	—	—	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0146	0,15	0,18	$6,09 \cdot 10^{-4}$	$5,80 \cdot 10^{-4}$	36980,0	22,50
	0,0422	0,42	0,51	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	12810,0	36,42
	0,1036	1,03	1,23	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	5257,0	71,82
	0,2548	2,50	2,97	$5,70 \cdot 10^{-2}$	$5,48 \cdot 10^{-2}$	2175,0	124,10
	0,4906	4,70	5,57	$1,14 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	1159,0	132,50
	0,8218	7,63	9,01	$1,77 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	716,7	126,50
	2,1456	17,75	20,55	$2,40 \cdot 10^{-1}$	$2,55 \cdot 10^{-1}$	315,2	75,70
	3,4340	25,68	26,23	$2,13 \cdot 10^{-1}$	$2,37 \cdot 10^{-1}$	218,7	46,50
	4,9460	33,22	37,29	$2,05 \cdot 10^{-1}$	$2,29 \cdot 10^{-1}$	169,7	34,80

## Серия № 2

10,58	—	—	—	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0546	0,51	0,61	$4,37 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-3}$	11100,0	48,56
	0,1750	1,63	1,94	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$3,17 \cdot 10^{-2}$	3342,0	104,90
	0,4826	4,36	5,17	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	1279,0	139,30
	0,6226	5,56	6,57	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$	985,5	134,70
	2,6546	20,11	23,09	$2,41 \cdot 10^{-1}$	$2,52 \cdot 10^{-1}$	276,9	66,76
	4,0310	27,59	31,30	$2,31 \cdot 10^{-1}$	$2,46 \cdot 10^{-1}$	200,9	46,48

Подобный способ подсчитывать молекулярную электропроводность дает только приближенные величины последней, но так как ошибка подсчета для всех наших систем одинакового порядка, то высчитанные нами величины молекулярной электропроводности дают возможность сравнивать их для различных иодидов.

Для получения величин электропроводности иодидов мы от общей электропроводности растворов отнимали электропроводность иода для данной серии и при данной температуре.

Ход кривых удельной электропроводности LiJ, NaJ, RbJ и KJ при  $140^\circ$  приведен на рис. 2. На оси абсцисс отложена концентрация иодида в мол. %, а на оси ординат — величины удельной электропроводности.

Так как разница между величинами удельной электропроводности для каждого иодида при температурах наших опытов ( $130, 140^\circ$ ) была невелика, то было весь

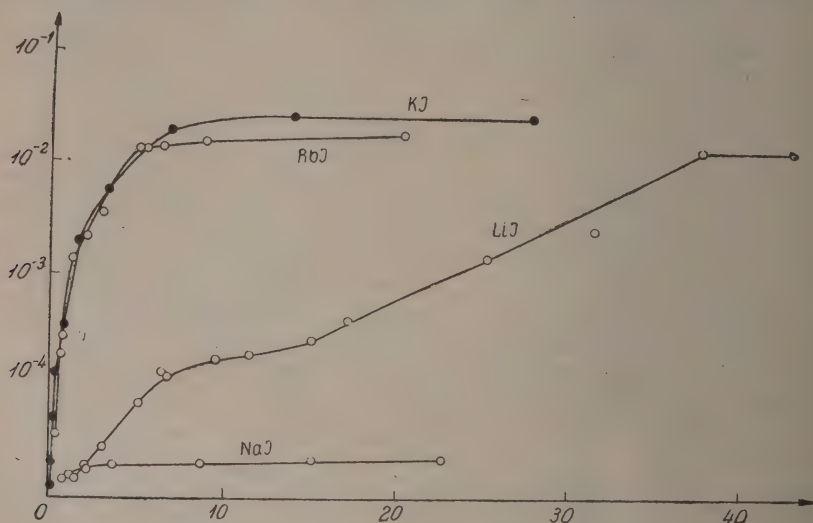


Рис. 2.

трудно указать ход кривых для всех температур, так как эти кривые при масштабе рисунка почти полностью сливаются.

Из данных опытов следует, что при увеличении концентрации иодида удельная электропроводность для LiJ, NaJ и RbJ увеличивается: для LiJ она сперва растет быстро, а потом медленнее (при  $130^\circ$  для 37,64 % мол. —  $9,72 \cdot 10^{-2}$ ; 43,23 % мол. —  $1,124 \cdot 10^{-1}$ ); для NaJ — незначительно растет и быстро достигает постоянной величины (при  $130^\circ$  для 15,04 % —  $3,607 \cdot 10^{-4}$ ; 22,59 % —  $3,758 \cdot 10^{-4}$ ); для RbJ сперва растет быстрее, нежели для LiJ, а далее растет необычайно медленно (при  $130^\circ$  для 20,55 % —  $2,401 \cdot 10^{-1}$ ; при 23,08 % —  $2,411 \cdot 10^{-1}$ ).

Кривые молекулярной электропроводности для LiJ, NaJ, RbJ и KJ приведены на рис. 3, 4, 5 и 6. Данные табл. 1, 2, 3, 4 и этих рисунков показывают, что молекулярная электропроводность для LiJ с увеличением концентрации сперва растет быстро, потом медленнее и в конце достигает определенного значения (при  $130^\circ$  для 37,64 % — 13,66; 43,23 % — 13,27); для NaJ с увеличением концентрации молекулярная электропроводность уменьшается, кривая молекулярной электропроводности напоминает гиперболу (наибольшая величина молекулярной электропроводности при  $130^\circ$  для 0,51 % — 2,202, и наименьшая для 32,36 % — 0,059); для RbJ молекулярная электропроводность с увеличением концентрации растет весьма быстро, при 5,17 % достигает максимума — 139,3 и далее быстро падает.

Интересно заметить, что RbJ и KJ в жидком иоде имеют весьма большую электропроводность, близкую к электропроводности водных растворов для кислот и солей.



В табл. 5 приведен температурный коэффициент удельной электропроводности в процентах электропроводности, отнесенный к средней (между  $130^{\circ}$  и  $140^{\circ}$ ) температуре  $135^{\circ}$  для LiI, NaI и RbI, а для KI приведен температурный коэффициент, численный Льюисом и Веллером для  $150^{\circ}$ . Из этой таблицы видно, что для LiI, RbI и KI температурный коэффициент удельной электропроводности для малых концентраций иодида отрицательный. С увеличением концентрации температурный коэффициент

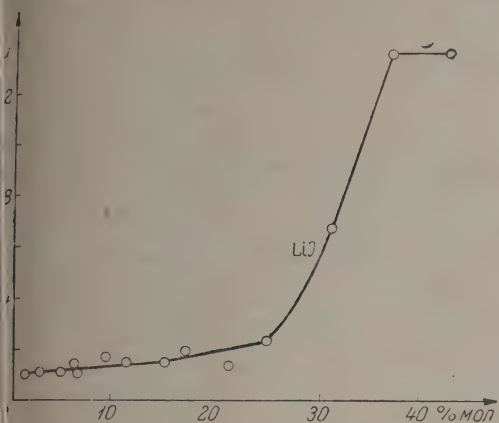


Рис. 3.

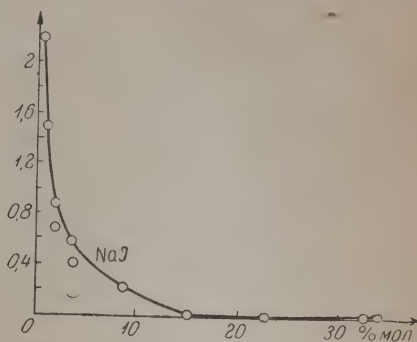


Рис. 4.

сходит через 0, и для больших концентраций становится положительным, кроме того, для которого с увеличением концентрации наблюдается рост отрицательного температурного коэффициента. Температурный коэффициент становится положительным для разных иодидов при разных концентрациях: для RbI при наименьшей — 1,03 вес. %, для KI при больших — 13,24%. Этот ряд совпадает с рядом электропроводности. С увеличением concentra-

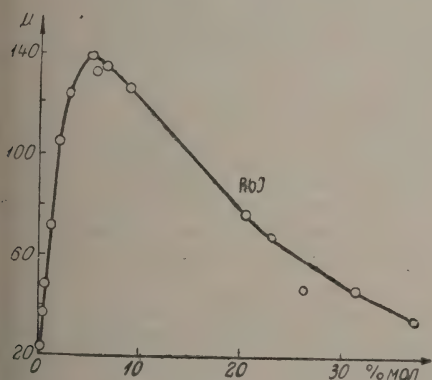


Рис. 5.

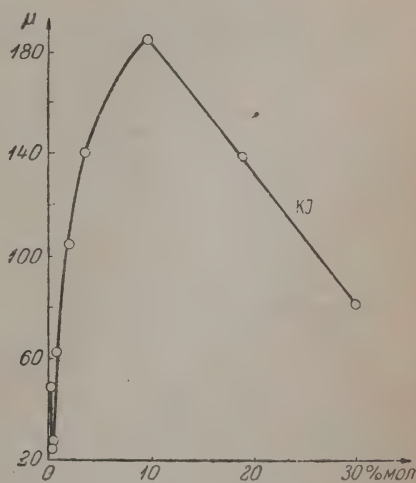


Рис. 6.

уменьшается влияние иода, температурный коэффициент электропроводности становится отрицательным, и электропроводность иодных растворов по своему характеру все более приближается к электропроводности расплавленных солей.

Ответить на вопрос, какие именно ионы проводят ток в каждом из исследованных нами растворов, еще затруднительно без проведения опытов над числами переноса. Наиболее простым было бы допустить, что электропроводность обусловлена продуктами электролитической диссоциации полииодидов. Но при этом необхо-

ТАБЛИЦА 4

Удельная и молекулярная электропроводность KJ в жидком иод

Иода г	KJ г	Концентрация		Удельная электро- проводность		Разведение	Молекул электропр при 140°
		весов. %	молек. %	140°	180°		

Серия № 2

100	—	—	—	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$6,60 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0099	0,01	0,02	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	427600,0	48,75
	0,0512	0,05	0,08	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$	82800,0	24,68
	0,123	0,12	0,19	$7,06 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$	34500,0	24,36
	0,183	0,18	0,28	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	22840,0	27,60
	0,461	0,46	0,70	$5,41 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$	9233,0	62,94
	1,12	1,11	1,68	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$	3837,0	105,30

Серия № 3

100	2,28	2,33	3,37	$7,30 \cdot 10^{-2}$		1913,0	139,60
-----	------	------	------	----------------------	--	--------	--------

Серия № 4

100	14,25	12,47	17,86	$3,94 \cdot 10^{-1}$		351,5	138,50
-----	-------	-------	-------	----------------------	--	-------	--------

Серия № 5

100	6,89	6,44	9,53	$2,73 \cdot 10^{-1}$		668,3	182,50
-----	------	------	------	----------------------	--	-------	--------

Серия № 8

100	28,1	21,94	30,06	$3,96 \cdot 10^{-1}$		204,4	80,82
-----	------	-------	-------	----------------------	--	-------	-------

ТАБЛИЦА 5

Температурный коэффициент удельной электропроводности

LiJ		NaJ		RbJ		KJ *	
Концентр. в весов. %	Темпер. коэфф.	Концентр. в весов. %	Темпер. коэфф.	Концентр. в весов. %	Темпер. коэфф.	Концентр. в весов. %	Темпер. коэфф.
2,70	-0,57	0,30	-0,23	0,15	-0,48	0,10	-0,4
3,44	-0,56	1,18	-0,70	0,42	-0,31	0,10	-0,3
8,65	-0,23	2,04	-0,73	1,03	+0,02	2,72	+0,0
13,24	+0,05	14,70	-0,79	4,70	+0,24	7,66	+0,3
19,60	+0,25	22,02	-0,95	17,75	+0,60	16,66	+0,5
24,16	+0,34			25,68	+1,10	21,94	+0,6
				33,22	+1,13		

\* По данным Льюиса и Веллера, после пересчета на весовые проценты.

принять во внимание также и результаты, полученные Бекманом<sup>8</sup> при скопическом и эбуллиоскопическом определении молекулярного веса иодидов в жидком иоде. Бекман нашел для всех исследованных нами иодидов значительную полимеризацию. В своей работе Бекман из найденного молекулярного веса эретического вычисляет коэффициент полимеризации для иодидов в жидком (см. табл. 6). Между тем, необычайно большая электропроводность безусловно свидетельствует о наличии электролитической диссоциации, а потому величина молекулярного веса, указанные Бекманом, являются лишь средним для неионизированных молекул иодидов.

Наиболее вероятным было бы допустить, что природа электропроводности растворов иодидов в иоде обусловлена теми образовавшимися полииодидами полииодидов, и эти полимеры далее электролитически диссоциируют, возможно, по самой простой схеме, как например:

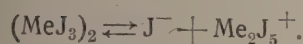
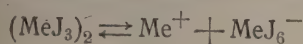


ТАБЛИЦА 6  
Коэффициент полимеризации иодидов по Бекману

	Криоскоп.	Эбуллиоскоп.
LiJ . . . . .	3,10—5,07	—
NaJ . . . . .	2,97—5,85	—
KJ . . . . .	1,60—1,80	1,24—1,33
RbJ . . . . .	1,43—1,48	1,15—1,44
CsJ . . . . .	1,41—1,46	0,97—1,29

Чтобы подтвердить эту схему, необходимо окончательно доказать существование полииодидами в расплавленном иоде 20—150°.

О существовании полииодидами в водных и неводных растворах, а также в расплавленном состоянии при 25° имеется много опытных данных: Джонсон<sup>9</sup> получил KJ<sub>3</sub>, Уэльс и Веллер получили RbJ<sub>3</sub>, CsJ<sub>3</sub> и CsJ<sub>5</sub> и описали их свойства; Гг и Гамбургер<sup>11</sup> допускают существование при 25° также и KJ<sub>7</sub>, RbJ<sub>7</sub>, и не подтверждают существования полииодидами лития и натрия. Существование полииодидами K, Rb и Cs при высоких температурах (80—90°) подтверждено результатами термического анализа, полученные Абегом и Гамбургером, а также Креманном и Шульцем<sup>12</sup>.

Как видим, природа иодных растворов, в частности, природа электропроводности иодидов в жидком иоде еще не достаточно изучена. Электрохимическое исследование указанных растворов: определение чисел переноса, потенциалов разности, дальнейшее исследование электропроводности в жидком иоде, а также электрохимический анализ должны иметь очень большое значение для выяснения поставленных выше вопросов.

Исследования в этом направлении проводятся в Институте химии ВУАН.

## Выводы

1. Исследована электропроводность в жидком иоде иодида лития при 120, 140 и 150° и концентрациях от 1,23 до 43,23% мол.; иодида натрия при 130° и конц. от 0,51 до 22,59% и иодида рубидия при 130 и 140° и конц. от 0,51 до 23,08%.
2. Удельная электропроводность LiJ, NaJ и RbJ растет с увеличением концентрации иодидов сперва быстро\*, а потом весьма медленно и достигает наибольших величин для LiJ— $1,1 \cdot 10^{-1}$ ; NaJ— $3,4—3,7 \cdot 10^{-4}$ ; RbJ— $2,4—2,5 \cdot 10^{-1}$ .
3. Молекулярная электропроводность для LiJ с увеличением концентрации от 1,045 для 1,23% до 13,66 для 37,64%; для NaJ с увеличением концентрации уменьшается от 2,202 для 0,51% до 0,059 для 32,36%; для RbJ с увели-

Для LiJ и RbJ.



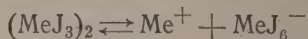
чением концентрации сперва растет от 22,5 до 0,18%, достигает максимума 1 для 5,17% и потом снова падает до величины 34,8 для 37,29%.

В порядке увеличения молекулярной и удельной электропроводности в жидком иоде исследованные нами иодиды можно разместить в такой ряд:

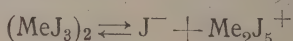


Температурный коэффициент удельной электропроводности для LiJ отрицательный при малых концентрациях, почти равен 0 (+0,05) при 13,24% и переходит в положительный при больших концентрациях; для NaJ — все наоборот, отрицательный и с увеличением концентрации по абсолютной величине становится еще более отрицательным; для RbJ — при малых концентрациях отрицательный почти равен 0 (+0,02) при 1,03% и переходит в положительный при больших концентрациях.

5. Электропроводность иодидов в жидком иоде можно объяснить диссоциацией полимеров полииодидов, например, по такой простейшей схеме:



или



6. Получена наименьшая из известных до настоящего времени данных величина электропроводности для расплавленного иода при 140°, а именно  $0,9 \cdot 10^{-10}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Amer. Chem. Soc. **31**, 1138 (1902). — 2. Z. phys. Ch. **48**, 220 (1904). — 3. Z. phys. Ch. **56**, 179 (1906). — 4. Beckmann, Z. anorg. Ch. **77**, 200, 275 (1912); Wartenberg, Z. Elektroch. **27**, 568 (1921); Biltz u. Nansen, Z. anorg. Ch. **127**, 7 (1923). — 5. Богородский, Ж. Р. Х. О. **29**, 179 (1897). — 6. Плотников, В. А., Ж. Р. Х. О. **57** (1925); Рейхенштейн, С., Евентов, Л. и Казарновский, И., Ж. Ф.-Х. О. **4** (1933). — 7. Z. phys. Ch. **119**, 81 (1921). — 8. Z. phys. Ch. **77**, 200, 275 (1912). — 9. J. Amer. Chem. Soc. **31**, 249 (1877). — 10. Z. anorg. Ch. **1**, 83, 442 (1892); Z. anorg. Ch. **2**, 225 (1892). — 11. Z. anorg. Ch. **50**, 403 (1906). — 12. Monatsh. **33**, 1081 (1912).

Поступило в Редакцию  
13 июня 1934 г.

## КОМПЛЕКСЫ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ БЕНЗОЛЬНОГО РЯДА С КИСЛОТАМИ

Б. В. Тронов и Л. П. Кулев

Лаборатория органической химии Сиб. хим. технол. ин-та

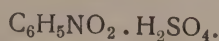
Уже давно известны комплексные соединения<sup>1</sup>, образуемые пикриновой кислотой и другими подобными ей нитропроизводными со многими органическими веществами, даже с некоторыми углеводородами (нафталин, антрацен и др.). В образовании этих комплексов у пикриновой кислоты принимает участие кислородоприсоединение. Чем больше имеется нитрогрупп, тем легче вообще данное соединение вступает в реакцию. Так, тетранитрометан реагирует не только с теми сравнительно простыми соединениями, которые могут давать пикраты, но и с некоторыми более сложными веществами жирного ряда, и предложен в качестве реактива на двойную связь между углеродными атомами.

В нашей лаборатории найден и изучен<sup>2</sup> новый класс тройных комплексных соединений, которых не удается приготовить с углеводородами, но зато можно получить с очень многими веществами, содержащими карбонильную группу, двойную или тройную связь углерода с азотом и т. д. Одним компонентом здесь является попрежнему пикриновая кислота или другое полинитросоединение (может быть и хинон, так как пикраты построены подобно хингидронам); второй компонент — альдегид, кетон (от самых простых), сложный эфир, нитрил, гетероциклический амин типа пиридина и т. д.; третий — некоторые соли, из которых особенно подходящим оказался иодистый натрий. Тройное соединение тринитробензола с иодистым натрием имеет, например, состав



Такие комплексы (образование которых заметно по красной, оранжевой или желтой окраске) легко получаются с тринитросоединениями бензольного ряда. При этом в нитрогруппах окрашивание слабее и комплексные соединения очень непрочны (разлагаются, например, небольшим количеством спирта); наконец, нитробензол в этих условиях не дает ничего.

Для нитробензола известно<sup>3</sup> комплексное соединение с серной кислотой



Получено в виде кристаллов с определенной т. пл.

Определение скорости нитрования различных соединений бензольного ряда показывает, что нитробензол реагирует с азотной кислотой в тысячи раз медленнее, чем бензол. Окисляется же он (уксуснохромовым ангидридом) всего в два раза

Обзоры их см.: A. Werner, Ber. 42, 4324—28 (1903); P. Pfeiffer, Lieb. Ann. 404, 914; P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (Stuttgart, 1922).

Б. В. Тронов, А. Н. Дьяконова-Шульц, Е. А. Зонова, Ж. Р. Х. О. 59, 1 (1927).

Е. Chembunliez, Cbl. 1923, I/II. 1491.

Б. В. Тронов и И. Я. Бер, Ж. Р. Х. О. 62, 2335 (1930).

медленнее. Такая резкая разница наводила на мысль, что особенная трудность нитрования  $C_6H_5NO_2$  обуславливается не только уменьшением подвижности родных атомов, а еще и присоединением кислоты к нитрогруппе. Притянувшись комплексно к кислороду группы  $NO_2$ , азотная кислота уже не может (вероятно почти не может, так как комплекс все-таки не должен быть очень прочным) действовать на бензольное кольцо. Для проверки этого предположения были проведены опыты<sup>1</sup> действия на нитробензол различных количеств  $HNO_3$ . Результат оказался достаточно характерным.

#### Отношение скоростей нитрования нитробензола

Отношение количеств $HNO_3$ при 1, 2 мол.				
$C_6H_5NO_2$ . . . . .	1:0,5	2:1	3:2	4:3
Отношение скоростей нитрования . . . . .	1,5	150	22	1,7

Приведенные числа можно объяснить только тем, что  $HNO_3$  образует с  $C_6H_5NO_2$  два комплексных соединения:  $C_6H_5NO_2 + HNO_3$  и  $C_6H_5NO_2 + 2HNO_3$ , причем первое очевидно, прочнее. Поэтому в пределах первой грамммолекулы азотной кислоты скорость нитрования возрастает сравнительно немного (по закону действия масс). Прибавление второй молекулы ведет к резкому скачку, третьей — скачок несколько меньше и только здесь кислота уже начинает непосредственно действовать на бензольное кольцо, так как дальше возрастание скорости опять становится нормальным.

В настоящей работе мы поставили себе целью посмотреть, не будут ли производные бензольных углеводородов давать комплексные соединения с карбоновыми кислотами. Для обнаружения образующихся комплексов воспользовались методом определения активности водорода (в данном случае водорода карбоксильной группы) по электродвижущей силе реакции с натрием. В прежних наших работах<sup>2</sup> этот метод дал хорошие результаты в применении к индивидуальным соединениям с подвижным водородом (изучены главным образом спирты) в чистом виде или в не образующем здесь комплексов растворителе (бензол); затем были исследованы системы из двух активных компонентов: карбоновая кислота (иногда вода, иногда фенол) + амин. Многие из изученных систем давали резкое увеличение электродвижущей силы сравнительно с тем, что получалось при отдельных компонентах. Наличие такого максимума указывает, очевидно, на образование комплекса, в котором водород становится значительно более активным.

Теперь нами изучены с этой стороны нитробензол, мета-динитробензол,  $\alpha$ -нитронафталин, занимающие в комплексе место амина, и кислоты: уксусная, пропионовая, масляная, изомасляная, изовалерьяновая. Опыты ставились в тех же условиях, как и раньше, т. е. в том же приборе, без растворителя или с добавлением бензола. Температура в начале опытов была 16—20°, но иногда реакция сопровождалась заметным саморазогреванием, доходившим иногда до воспламенения нитробензола, особенно при отсутствии растворителя. Поэтому более надежным надо считать результаты, полученные в бензольном растворе. Наиболее сравнимые результаты получены при концентрации 0,025 г-мол. суммы кислоты и нитросоединения, т. е. 0,25 г-мол. на 6 см<sup>3</sup> раствора кислоты, или кислоты меньше, но с соответствующим добавлением нитросоединения. Искусственного охлаждения мы пока не применяли.

Для работы брались возможно более чистые кальбаумовские препараты, которые очищались еще перегонкой. Особенное внимание, как оказалось, необходимо

<sup>1</sup> Б. В. Тронов и А. П. Григорьева, Изв. Сиб. физ.-техн. ин-та, в печати (1932).

<sup>2</sup> Б. В. Тронов и Л. П. Кулев, Определение активности водорода в органических соединениях по электродвижущей силе реакции с натрием. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев, Сравнение активности спиртов и карбоновых кислот в различных условиях.



ращать на отсутствие воды, так как уже небольшая ее примесь повышает иногда электродвижущую силу в десятки раз. При некоторых веществах (например, изовалериановая кислота) делались отдельные измерения с разными фракциями, полученными при перегонке.

ТАБЛИЦА 1

Уксусная кислота с нитробензолом  
(опыты с удвоенными концентрациями)

Лич. к-ты см <sup>3</sup>	Колич. нитробензола см <sup>3</sup>	% кислоты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
0,29	2,26	10	1,8	1	Разбавление до 6 см <sup>3</sup> бензолом
0,87	1,79	30	15,2	45	
1,45	1,28	50	49,0	25	
1,74	1,02	60	110,0	10	
2,03	0,77	70	45,0	15	
2,32	0,51	80	95,0	25	
2,90	—	100	12,8	30	

Результаты опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что максимальная ЭДС соответствует 60% уксусной кислоты, затем замечается снижение и при 80%

С  $\alpha$ -нитронафталином и мета-динитробензолом не наблюдалось таких колебаний, и величина ЭДС приближалась к тому, что дает чистая  $C_2H_4O_2$ . Кислота этого опыта была приготовлена однократным вымораживанием продажной ледяной уксусной кислоты (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Уксусная кислота с  $\alpha$ -нитронафталином

Лич. к-ты см <sup>3</sup>	Навеска $\alpha$ - $C_{10}H_7NO_2$ г	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
1,74	1,73	60	13,9	12	Разбавление до 6 см <sup>3</sup> бензолом
2,03	1,30	70	15,5	30	
2,32	0,86	80	8,8	28	
2,61	0,43	90	10,7	20	

В табл. 2 мы видим, что максимум сдвигается в сторону 70% кислоты. То же наблюдается и с мета-динитробензолом (разбавление до 6 см<sup>3</sup> бензолом) (табл. 3).

Примечание. Вследствие плохой растворимости  $\alpha$ - $C_{10}H_7NO_2$  и мета- $C_6H_4(NO_2)_2$  ограничиться небольшим числом опытов для этих соединений.

Для сравнения были поставлены также опыты с одной уксусной кислотой в бензольном растворе (табл. 4 и 5).

Из приведенных таблиц видно, что ЭДС увеличивается параллельно изменению концентрации кислоты в растворе. При этом максимум, соответствующий 100%  $COOH$ , значительно меньше, чем в предыдущем случае (табл. 1). При детальном исследовании выяснилась причина этого явления. Оказалось, что ничтожное количество воды в уксусной кислоте весьма значительно изменяет величину ЭДС; в табл. 6 приведены опыты с особенно тщательно приготовленной безводной кислотой.

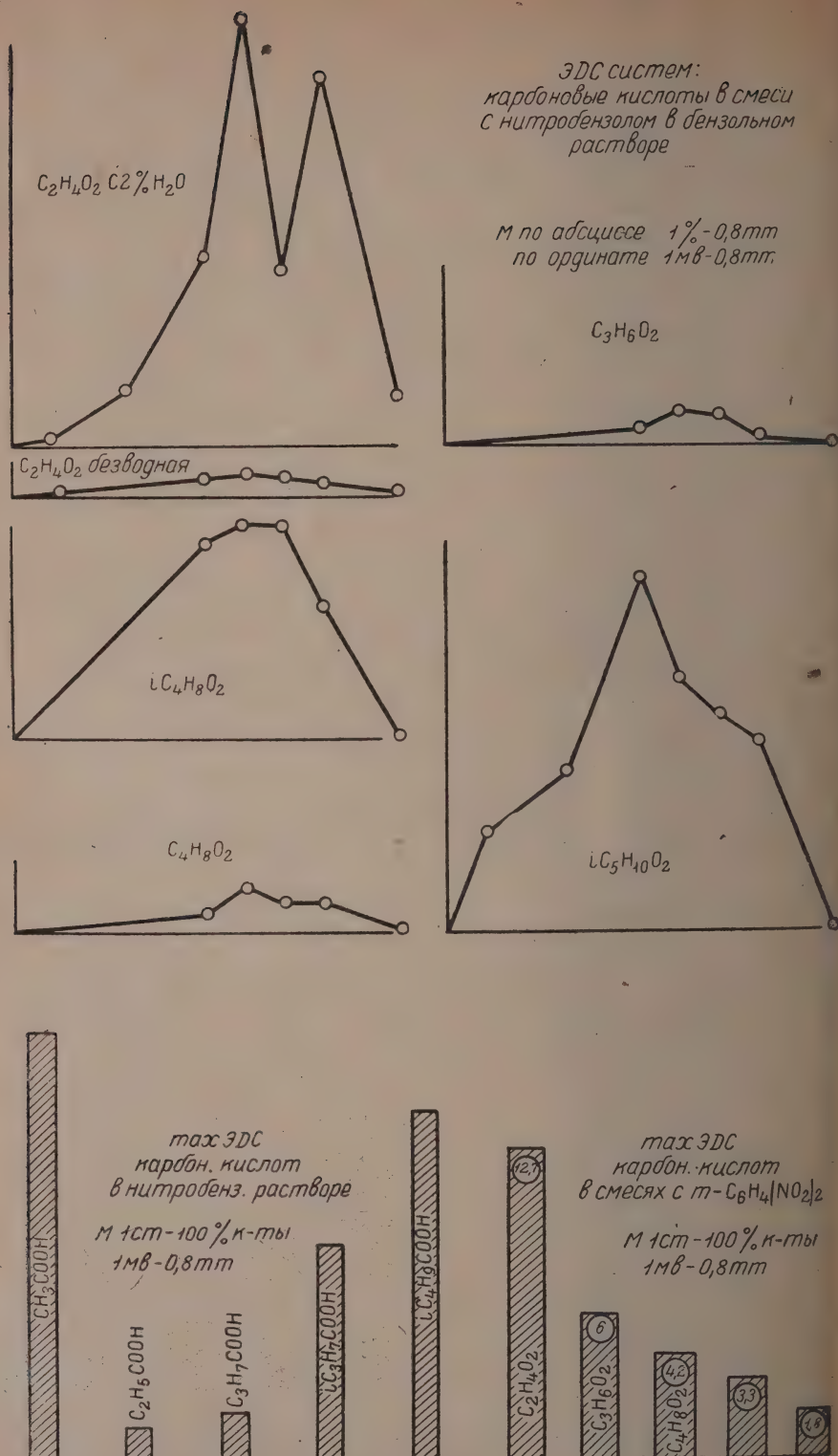


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 3

Колич. к-ты см <sup>3</sup>	Навеска мета-дINITРобензола в г	% к-ты	Максим. ЭДС в мВ	Время достижения, максимума, мин.
2,03	1,26	70	12,7	25
2,32	0,84	80	11,8	23
2,61	0,42	90	10,1	25

ТАБЛИЦА 4

Колич. к-ты см <sup>3</sup>	Колич. бензола см <sup>3</sup>	ЭДС в мВ	Время достижения максимума, мин.	Примечание
0,29	до 6	0	10	Разбавление до 6 см <sup>3</sup> бензо- лом
1,45	6	0	10	
2,03	6	0,20	20	
2,32	6	0,80	18	
2,61	6	1,25	17	
2,90	6	3,20	25	

ТАБЛИЦА 5

Колич. см <sup>3</sup>	Колич. нитробензола см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в мВ	Время достижения максимума, мин.	Примечания
0,72	1,28	50	0,4	30	Разбавление до 6 см <sup>3</sup> бензолом
0,87	1,02	60	0,7	20	
1,01	0,77	70	0,2	25	

ТАБЛИЦА 6

Опыты с удвоенными концентрациями

Колич. к-ты см <sup>3</sup>	Колич. нитробензола см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в мВ	Время достижения максимума, мин.	Примечание
0,29	2,26	10	1,15	2	Разбавление до 6 см <sup>3</sup> бензолом
0,87	1,79	30	2,2	15	
1,45	1,28	50	4,3	35	
1,74	1,02	60	5,4	20	
2,03	0,77	70	4,95	35	
2,32	0,51	80	3,3	25	
2,90	—	100	3,0	25	



Прибавление воды к абсолютной уксусной кислоте изменяет ЭДС в том порядке, как это представлено в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Колич. $\text{CH}_3\text{COOH}$ в см <sup>3</sup>	Колич. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	% содержания воды в к-те
1,74	1,02	60	5,4	20	—
1,74	1,02	60	55,0	12	1
1,74	1,02	60	120,0	15	2

Пропионовая кислота с теми же нитросоединениями дает аналогичную картину, так, например, с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  максимальная ЭДС также соответствует 60% кислоты (табл. 8), причем с нитробензолом  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$  дает несколько больше ЭДС, чем уксусная кислота в тех же условиях.

ТАБЛИЦА 8

Колич. к-ты см <sup>3</sup>	Колич. нитробензола см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
0,91	1,27	50	3,6	12	Разбавление до 6 бензолом
1,10	1,02	60	8,4	7	
1,28	0,77	70	7,6	7	
1,46	0,51	80	2,7	8	
1,82	—	100	0,8	3	

При других соотношениях кислоты и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  наблюдалась бурная реакция с сильным разогреванием, особенно в точках, соответствующих максимальной ЭДС (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Колич. к-ты см <sup>3</sup>	Колич. нитробензола см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
0,28	3,39	10	55	2	Разбавление до 5,5 бензолом
1,37	1,91	50	150	6	
1,64	1,53	60	400	2 1/2	

Прибавление небольшого количества бензола заметно замедляет реакцию и понижает ЭДС (табл. 10).

С  $\alpha$ -нитронафталином при соотношениях кислоты и нитробензола, указанных в табл. 8, получают результаты, данные в табл. 11, т. е. максимум ЭДС, так же как и для  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , наблюдается при 70%.

ТАБЛИЦА 10

Исч. к-ты см <sup>3</sup>	Колич. нитробензола см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
1,64	1,53	60	110	10	Разбавление до 6 см <sup>3</sup> бензолом
1,92	1,15	70	220	3	

ТАБЛИЦА 11

Исч. к-ты см <sup>3</sup>	Навеска C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> г	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
1,10	1,73	60	12,3	7	Разбавление до 6 см <sup>3</sup> бензолом
1,28	1,30	70	16,2	2 1/2	
1,46	0,86	80	9,0	2 1/2	

С мета-динитробензолом пропионовая кислота дает аналогичные результаты, величина ЭДС при этом значительно меньше, чем при уксусной кислоте (табл. 12).

ТАБЛИЦА 12

Исч. к-ты см <sup>3</sup>	Навеска мета- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> г	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
1,28	1,26	70	6	14	Разбавление до 6 см <sup>3</sup> бензолом
1,46	0,84	80	4,15	10	

С нормальной масляной кислотой в смеси с нитробензолом наблюдается та же закономерность, что и для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, т. е. максимум ЭДС соответствует 60% этой кислоты в растворе (табл. 13).

ТАБЛИЦА 13

Исч. к-ты см <sup>3</sup>	Колич. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
1,12	1,27	50	5,4	3	Разбавление до 6 см <sup>3</sup> бензолом
1,35	1,02	60	11,9	2	
1,58	0,77	70	7,0	3	
1,80	0,51	80	6,7	3	
1,80	—	100	0,8	2	

При больших концентрациях кислоты наблюдается вместе с увеличением ЭДС и сильное разогревание, так же как и при пропионовой кислоте (табл. 14).

ТАБЛИЦА 14

Колич. $C_4H_8O_2$ см <sup>3</sup>	Колич. $C_6H_5NO_2$ см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
1,67	1,81	50	20	2	Разбавление до 6 бензолом
1,67	1,81	50	105	1	Разбавление до 5,5 бензолом
2,36	1,15	70	120	1/2	То же, бурная реакция

С  $\alpha$ - $C_{10}H_7NO_2$  максимум ЭДС достигается при той же концентрации, что для других кислот (табл. 15).

ТАБЛИЦА 15

Колич. к-ты см <sup>3</sup>	Навеска $\alpha$ - $C_{10}H_7NO_2$ г	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
1,35	1,73	60	7,1	4,5	Разбавление до 6 бензолом
1,58	1,30	70	1,9	2,5	
1,80	0,86	86	8,2	2,5	

С мета- $C_6H_4(NO_2)_2$

1,80	0,84	80	4,2	4	То же
------	------	----	-----	---	-------

Значительно активнее в тех же условиях оказывается изомасляная кислота (табл. 16).

ТАБЛИЦА 16

Опыты с нитробензолом

Колич. к-ты см <sup>3</sup>	Колич. $C_6H_5NO_2$ см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
1,12	1,27	50	50	5	Разбавление до 6 бензолом
1,35	1,02	60	55	7	
1,58	0,77	70	55	7	
1,80	0,51	80	35	9	
2,25	—	100	0,4	2	

С  $\alpha$ -нитронафталином

1,58	1,30	70	35	8	То же
------	------	----	----	---	-------

С мета- $C_6H_4(NO_2)_2$  ЭДС несколько меньше, чем для нормальной  $C_4H_8O_2$

1,80	0,84	80	3,3	8	То же
------	------	----	-----	---	-------



Наиболее активной в комплексе с нитробензолом оказалась изовалерьяновая кислота, причем максимум ЭДС соответствует 50% кислоты. Слабое разогревание замечается даже при минимальных концентрациях кислоты в бензольном растворе (табл. 17 и 18).

ТАБЛИЦА 17  
Опыты с  $C_6H_5NO_2$  (до 6 см<sup>3</sup> бензолом)

Колич. $C_6H_5NO_2$ см <sup>3</sup>	Колич. $C_6H_5NO_2$ см <sup>3</sup>	% к-ты	Максим. ЭДС в мV	Время достижения максимума, мин.	Примечание
0,27	2,26	10	10	3	Разогревание
0,81	1,79	30	40	1,5	
1,08	1,54	40	45	4	
1,35	1,28	50	90	3	
1,62	1,02	60	65	4	
1,89	0,76	70	55	3,5	
2,16	0,51	80	48	8	
2,70	—	100	0,13	3	

ТАБЛИЦА 18  
Опыты с отдельными фракциями изовалерьяновой кислоты

Фракции изо- $C_5H_{10}O_2$	Колич. $C_6H_5NO_2$ см <sup>3</sup>	Колич. к-ты см <sup>3</sup>	% к-ты	ЭДС в мV	Время достижения максимума, мин.
174—175°	0,76	1,89	70	55	6
175—177°	0,76	1,89	70	60	6

Как видно из таблиц, обе фракции дали почти одинаковую ЭДС. При этом ставились как в том, так и в другом случае, в бензольном растворе (смесь с нитробензолом разбавлялась до 6 см<sup>3</sup> бензолом).

ТАБЛИЦА 19  
Опыты с  $\alpha$ - $C_{10}H_7NO_2$  (до 6 см<sup>3</sup> бензолом)

Колич. к-ты см <sup>3</sup>	Навеска $\alpha$ - $C_{10}H_7NO_2$ г	% к-ты	Максим. ЭДС в мV	Время достижения максимума, мин.
1,62	1,73	60	35	5
1,89	1,30	70	25	6
2,16	0,86	80	10,8	8

С мета- $C_6H_4(NO_2)_2$  (до 6 см<sup>3</sup> бензолом)

1,89	1,26	70	1,8	6
2,16	0,84	80	1,2	9

С  $\alpha$ - $C_{10}H_7NO_2$  и мета- $C_6H_4(NO_2)_2$  наблюдалось также небольшое разогревание ЭДС изовалерьяновой кислоты с мета-динитробензолом меньше, чем для всех остальных изученных нами кислот (табл. 19).

Для сравнения были поставлены также опыты в нитробензольном растворе для уксусной и пропионовой кислот (табл. 20).

ТАБЛИЦА 20

К-та	Колич. к-ты <i>см<sup>2</sup></i>	% к-ты	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.
$C_2H_4O_2$	1,74	60	100	5
$C_3H_6O_2$	1,10	60	345	2

Остальные кислоты в нитробензольном растворе реагируют очень бурно с сильным разогреванием и не могут быть сравнимы в этих условиях.

Кроме того, с целью выяснения зависимости комплексообразования кислот с нитробензолом от времени, были поставлены опыты в следующих условиях.

Смеси кислот с нитробензолом и бензолом ставились в запаянных пробирках на сутки (при комнатной температуре). По истечении этого времени пробирки вскрывались и испытание производилось обычным порядком. Результаты представлены в табл. 21, из которой видно, что заметного изменения в величине ЭДС происходит.

ТАБЛИЦА 21

К-та	Колич. к-ты <i>см<sup>3</sup></i>	Колич. нитробен- зола <i>см<sup>3</sup></i>	Максим. ЭДС в mV	Время достижения максимума, мин.	% к-ты
$C_2H_4O_2$	1,74	1,02	50,0	20	60
$C_3H_6O_2$	1,10	1,02	6,8	7	60
$C_4H_8O_2$	1,58	0,77	5,3	3	70
изо- $C_4H_8O_2$	1,58	0,77	51,0	9	70
изо- $C_5H_{10}O_2$	1,89	0,76	70,0	5	70

В таблице 22 приведены максимальные величины ЭДС при опытах в бензольном растворе одной и той же суммарной концентрации нитросоединения и кислоты (0,025 г-мол на 6 *см<sup>3</sup>*).

### Выводы

1. Все взятые нами карбоновые кислоты дают с нитросоединениями бензольного ряда комплексы, значительно более активные по отношению к металлической натрию, чем сами кислоты.

2. Состав комплексов, насколько пока можно видеть, колеблется от 1 до 2 мол. кислоты на 1 мол. нитропроизводного. Иррациональный (по крайней мере большей частью) характер кривых (по классификации Н. С. Курнакова) указывает на малую прочность комплексов.

3. Из нитросоединений наиболее активные комплексы дает в общем нитробензол. Близок к нему нитронафталин и заметно отклоняется как по активности комплексов, так и по отношению к отдельным кислотам динитробензол.

4. Кислоты с разветвленной цепью углеродных атомов дают в комплексах тробензолом и нитронафталином много большую ЭДС, чем кислоты нормаль-

ТАБЛИЦА 22  
Опыты с нитробензолом

сительн. количества компонентов		К и с л о т ы				
осое- н. %	кислота %	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$	$C_4H_8O_2$	изо- $C_4H_8O_2$	изо- $C_5H_{10}O_2$
90	10	1,15 mV	—	—	—	25
80	20	—	—	—	—	—
70	30	—	—	—	—	40
60	40	—	—	—	—	40
50	50	0,4	3,6	5,4	50	90
40	60	0,7	8,4	11,9	55	65
30	70	0,20	7,6	7,0	55	55
20	80	—	2,7	6,7	35	48
10	90	—	—	—	0,4	—
0	100	—	0,98	0,8	—	0,13

Опыты с мета-динитробензолом

30	70	12,7	6,0	—	—	1,8
20	80	11,8	4,15	4,2	3,3	1,9
10	90	10,1	—	—	—	—

Опыты с  $\alpha$ -нитронафталином

40	60	—	12,3	7,1	—	35
30	70	—	16,2	11,9	35	25
20	80	—	9,0	8,2	—	10

строения. Разница в величине ЭДС реакции нитробензольных комплексов прием превышает, кажется, разницу в величинах всех других констант этих т. Можно надеяться использовать эту особенность для определения строения т.

5. Разбавление смесей бензолом уменьшает ЭДС значительно быстрее, чем вало бы по простому уменьшению концентрации.

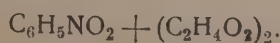
6. Прибавление воды уже в количестве 1—3% увеличивает ЭДС в десятки при уксусной кислоте и почти не влияет при изовалерьяновой. Думаем, что метод можно будет применить для определения небольших количеств воды ютах (уксусной, а может быть и некоторых других).

Теоретическое объяснение найденных закономерностей, связанное с выясне- строения изучаемых комплексов, требует, конечно, дополнительных исследо- Кое-что можно вывести из следующих фактов.

а) Дающий наибольшую ЭДС комплекс нитробензола с изовалерьяновой кис- имеет в то же время наиболее определенный состав  $C_6H_5NO_2 + C_5H_{10}O_2$ . ексы с малой ЭДС приближаются к соотношению компонентов 1:2.

б) С прибавлением воды (являющейся, повидимому, катализатором) ЭДС екса с уксусной кислотой становится близкой к тому, что дает изовалерья- кислота.

Сопоставление указанных фактов наводит на мысль, что комплексы с малой одержат димерные молекулы кислот, которые присоединяются к нитрогруппе падаясь, например:





Эти димерные молекулы, повидимому, легче образуются кислотами нормального строения. При разветвленных цепях могут влиять пространственные затруднения. Как заставляет думать все, что известно о карбоновых кислотах (например, то, что они в чистом виде и в бензольном растворе почти не проводят тока, а с водой делаются довольно хорошими электролитами), в димерах (и, может быть, содержащих их комплексах) активность водорода очень понижена. Вода, вероятно, является катализатором, который раскалывает димер на отдельные молекулы, а возможно (если состав комплексного соединения окажется попрежнему равным  $C_6H_5NO_2 + 2C_2H_4O_2$ ), присоединяются к обоим кислородам нитрогруппы. Этому изомасляной и изовалерьяновой кислотах могут опять-таки мешать пространственные затруднения.

Поступило в Редакцию

13 июня 1934 г.

## ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНОВ КИНЕТИКИ К НЕКОТОРЫМ ВТОРИЧНЫМ ПРОЦЕССАМ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

С. А. Плетенев и В. Н. Розов

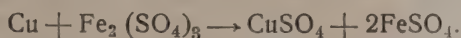
Лаборатория электрохимии металлург. сектора Гинцветмета

При проведении электролиза некоторых металлов, в частности при извлечении из руд с помощью электролиза с применением нерастворимых анодов, практические работники испытывают целый ряд затруднений от обычно присутствующих электролитах солей железа. Попеременное восстановление железа у катода и окисление его у анода приводит к значительным потерям электроэнергии и сильно удорожает стоимость процесса. Проведенные до настоящего времени работы в этой области ограничивались чисто эмпирическими исследованиями влияния ионной концентрации железа при разных условиях электролиза на выход продукта, и в такой постановке не привели, да и не могли, разумеется, привести к какому-нибудь однозначным результатам, из которых можно было бы сделать общающиеся выводы.

Из этих работ могут быть отмечены исследования Аддикса<sup>1</sup> и Керна.<sup>2</sup> В первой работе исследовалось влияние сернистой окиси железа и ряда солей (в частности солей алюминия) на коррозию медных катодов, но полученные результаты как теоретически не интерпретированы, вторая же работа проведена почему-то без учета количества окисного железа в растворе (определялось только общее количество железа), из-за чего полученные автором данные лишены всякой практической ценности.

Нам представляется, что исчерпывающее разрешение этого вопроса и ряда логических ему (например, влияния  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  на электролиз  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ) можно получить, изменяя к имеющим место при данном процессе химическим реакциям законы химической кинетики.

Действительно, снижение выхода тока при электролизе меди в присутствии железа может быть отнесено за счет следующей реакции, связанной с растворением меди с катода:



Скорость этой реакции должна быть пропорциональной концентрации трехвалентного железа в растворе и поверхности медного катода; концентрация трехвалентного железа в растворе в свою очередь будет зависеть от той скорости, с которой двухвалентное железо окисляется в трехвалентное у анода; последняя скорость пропорциональна концентрации двухвалентного железа и поверхности анода. Таким образом, если на аноде происходит выделение кислорода, т. е. в том случае, когда количество поступающего к аноду в единицу времени двухвалентного железа недостаточно для полной компенсации анодного действия тока. Следовательно, при условии стационарного процесса, т. е. когда скорости анодного

<sup>1</sup> Trans. Amer. Electroch. Soc. 28, 73 (1915)<sup>2</sup> Trans. Amer. Electroch. Soc. 28, 131 (1918 г.).

окисления и катодного восстановления железа равняются, должно иметь место следующее равенство:

$$K_a S_a C_{Fe^{2+}} = K_k S_k C_{Fe^{3+}},$$

где  $S_a$  и  $S_k$  — площади анода и катода,  $C_{Fe^{2+}}$  и  $C_{Fe^{3+}}$  — концентрации двух- и трехвалентного железа в растворе,  $K_k$  и  $K_a$  — константы скоростей названных выше процессов восстановления окисного железа (или, что то же самое, растворения меди окисления закисного железа).

Эта формула позволяет, как будет показано ниже, дать целый ряд практических ценных для электрометаллургов выводов. Совершенно аналогично может быть рассмотрен процесс действия  $CuCl_2$  на электролиз  $Cu_2Cl_2$ ; в этом случае уменьшение выхода по току связано с растворением меди с катода под влиянием реакции



скорость которой должна быть пропорциональной концентрации  $Cu^{2+}$ , а также поверхности катода.

В силу того, что данных о кинетике названных выше реакций в использованной нами достаточно широко современной литературе мы найти не смогли, поставили специальные опыты для того, чтобы подтвердить, что кинетика этих реакций не осложняется никакими побочными процессами и может быть представлена общезвестными уравнениями.

Приводим отдельные результаты из целой серии проведенных нами опытов по определению констант скоростей растворения меди в растворе  $CuCl_2$  (табл. 2) и в растворе  $Fe_2(SO_4)_3$  (табл. 3), а также констант скоростей анодного окисления  $FeSO_4$  (табл. 4).

Как видно из таблиц, результаты экспериментов в основном отвечают сделанным предположениям.

Если уменьшить скорость перемешивания, производимого, например, пропусканием через раствор пузырьков газа, то указанные выше закономерности сохраняют свою силу, только константа скорости, конечно, уменьшается.

В табл. 2 сведены, например, результаты опыта, аналогичного приведенному в табл. 1 при перемешивании раствора пропусканием через него пузырьков  $CO_2$ .

ТАБЛИЦА 1

Скорость растворения меди в растворе  $CuCl_2$

Условия опыта: поверхность пластинки  $S_k = 40 \text{ см}^2$ ; состав раствора:  $C_{HCl} = 17,5 \text{ г/л}$ ,  $C_{NaCl} = 202 \text{ г/л}$ ,  $C_{Cu^{2+}} = 28,3 \text{ г/л}$  (в виде  $CuCl_2$ ); объем раствора  $v = 150 \text{ см}^3$ , температура  $= 18^\circ$ . Интенсивное перемешивание раствора мешалкой (330 об/мин.)

Время в час.	Убыль веса пластинки в г	Концентр. $Cu^{2+}$ в г/л	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}}$
$1/4$	1,017	21,55	1,098
$1/2$	1,8080	16,25	1,109
$3/4$	2,362	12,55	1,082
1	2,823	9,45	1,096

$$K_{cp} = 1,096 = \sim 1,1$$

$$\text{Или, полагая } K = \frac{K_k S_k}{v}, \text{ получаем } K_k = \frac{1,1 \cdot 150}{40} = 4,12 \text{ см/час.}$$

Относительно кинетики последнего из изученных процессов — анодного окисления  $FeSO_4$  следует сделать следующие замечания: в данном случае пока не представляется возможным экспериментально проверить зависимость скорости анодного окисления  $FeSO_4$  от поверхности электрода, так как при изменении поверхности электрода меняется и интенсивность перемешивания, которое осуществляется в этом процессе выделяющимся на аноде кислородом. В силу этого, например, при уменьшении



ТАБЛИЦА 2

Скорость растворения меди в растворе  $\text{CuCl}_2$

Условия опыта: поверхность пластинки  $S_k = 70 \text{ см}^2$ ; состав раствора:  $C_{\text{HCl}} = 17,5$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 202 \text{ г/л}$ ,  $C^\circ_{\text{Cu}} = 5,02 \text{ г/л}$  (в виде  $\text{CuCl}_2$ ); объем раствора  $v = 0,7 \text{ л}$ . Перемешивание током  $\text{CO}_2$

Время в час.	Убыль веса пластинки в г	Концентр. $\text{Cu}^{++}$ в г/л	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C^\circ_{\text{Cu}^{++}}}{C_{\text{Cu}^{++}}}$
0	0	5,02	—
$\frac{1}{2}$	0,2585	4,63	0,148
$1\frac{1}{2}$	0,6845	4,04	0,143
3	1,231	3,26	0,143
4	1,508	2,86	0,140
5	1,765	2,5	0,140
6	1,987	2,17	0,140
$K_{\text{ср}} =$			0,142

$$K_k = \frac{K_{\text{ср}} v}{S} = \frac{0,142 \cdot 700}{70} = 1,42 \text{ см/час.}$$

ТАБЛИЦА 3

Скорость растворения меди в растворе сернокислой окиси железа

Условия опыта: поверхность пластинки  $S_k = 70 \text{ см}^2$ ; концентрация ионов  $\text{Fe}^{++}$   $C_{\text{Fe}^{++}} = 12 \text{ г/л}$ ; объем раствора  $v = 0,7 \text{ л}$ ; температура  $t = 18^\circ$ . Перемешивание струей  $\text{CO}_2$ .

Время в час.	Убыли веса пластинки в г	Концентр. в г/л	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{Fe}^{++}}}$
0	0	12,3	—
1	0,4665	11,14	0,099
2	0,9110	10,03	0,102
3	1,3095	9,03	0,103
4	1,6560	8,15	0,103
5	1,986	7,34	0,103
6	2,2665	6,64	0,103
7	2,5060	6,04	0,102
8	2,7430	5,43	0,103
10	3,1475	4,4	0,103
11	3,3320	3,95	0,103
$K_{\text{ср}} =$			0,103

$$K_k = \frac{K_{\text{ср}} v}{S} = \frac{0,103 \cdot 700}{70} = 1,03 \text{ см/час.}$$

шении поверхности электрода константа скорости окисления  $\text{FeSO}_4$ , отнесенная к единице поверхности, несколько возрастает из-за увеличения интенсивности перемешивания.

Табл. 5 дает представление о величине этого изменения. Из данных этой таблицы между прочим также следует, что скорость анодного окисления  $\text{FeSO}_4$  не зависит от природы анода (платиновый или свинцовый).

Исходя из данных гидроэлектрометаллургической практики, в которой установлено благоприятное влияние солей алюминия, в смысле повышения выхода

на электролиз меди в присутствии железных солей мы заинтересовались вопросом о влиянии добавок солей алюминия на константу скорости растворения меди в растворах солей окисного железа. Специально поставленные на эту тему опыты действительно показали уменьшение скорости растворения меди в присутствии солей алюминия в растворе, причем это действие, как видно из табл. 6, вполне количественно определяется изменением вязкости раствора, вызываемым введением в раствор солей алюминия.

Наблюдаемые закономерности позволяют сделать целый ряд интересных выводов с теоретической, так и с практической стороны расчетов, касающихся вопроса электролиза меди. Ниже мы приводим несколько примеров такого рода расчетов, касающихся электролиза сернокислой (примеры 1 и 2) и хлористой (пример 3) меди. Одновременно мы считаем необходимым отметить, что приводимые

ТАБЛИЦА 4  
Скорость анодного окисления  $\text{FeSO}_4$

Условия опыта: анод свинцовый, площадью в  $34,5 \text{ см}^2$ ; сила тока  $i = 1,5 \text{ А}$ ; объем электролита  $v = 0,7 \text{ л}$ . Раствор, подвергающийся окислению, помещен внутри сосуда Пуккаля, служащего диафрагмой. Температура  $t = 17^\circ$

Время в час.	Концентр. $\text{Fe}^{++}$ в г/л	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{Fe}^{++}}^0}{C_{\text{Fe}^{++}}}$
0	10,5	—
1	8,5	0,212
2	6,7	0,223
3	5,23	0,232
4	4,15	0,232
5	3,85	0,227
6	2,62	0,230

$$K_{\text{ср}} = 0,227$$

расчеты имеют целью только иллюстрировать основное положение данной работы о возможности обоснования ряда явлений, имеющих место при электролитических процессах с точки зрения законов химической кинетики, и далеко не исчерпывающих всех возможных практических выводов, которые мы надеемся дать, исходя из этих положений, применительно к ряду гидроэлектрометаллургических процессов.

ТАБЛИЦА 5

Изменение константы скорости анодного окисления  $\text{FeSO}_4$  в зависимости от плотности тока

Природа анодов	Pt	Pt	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
Площадь анода $S_a$ (в $\text{см}^2$ ) . . . . .	50	30	54,5	34,5	15	10	10
Сила тока в амперах . . . . .	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Объем электролита $v$ (в $\text{см}^3$ ) . . . . .	700	700	700	700	700	700	350
Константа скорости $K$ (в $\text{час}^{-1}$ ) . . . . .	0,294	0,205	0,313	0,230	0,152	0,136	0,255
$K_a = \frac{Kv}{S}$ в (см/час) . . . . .	4,12	4,78	4,02	4,67	7,08	9,52	8,92

Пример 1. Величину выхода по току при электролизе сульфата меди в присутствии железа с применением нерастворимых анодов (при условии, если данный процесс протекает стационарно, т. е. скорости восстановления окисного железа на катоде и окисления закисного на аноде сравнялись и выход по току стал постоянным) с точки зрения изученных закономерностей можно выразить следующим образом: привес катода  $\Delta Q$  определялся

остью между количеством отложенной током меди и количеством растворившейся под током соли трехвалентного железа, т. е.

$$\Delta Q = Zit - 0,568 K_k S_k C_{Fe^{+++}},$$

да для выхода тока  $W$  получаем:

$$W = \frac{\Delta Q}{Zit} = 1 - \frac{0,568 K_k S_k C_{Fe^{+++}}}{Zi}, \quad (2)$$

$K_k$  — константа скорости растворения меди в растворе, содержащем  $Fe^{+++}$ , рассчитанная на единицу объема,  $S_k$  — поверхность катода, 0,568 — коэффициент для пересчета количества растворившегося железа на количество растворившейся меди,  $C_{Fe^{+++}}$  — концентрация ионов  $Fe^{+++}$  в растворе;  $Z$  — электрохимический эквивалент двухвалентной меди, рассчитанный на час;  $i$  — сила тока;  $t$  — время.

Так как нами было показано, что константа скорости растворения меди изменяется пропорционально вязкости раствора, то из формулы (2) мы можем получить следующее выражение:

$$(1 - w) = k \frac{C_{Fe^{+++}}}{\eta}, \quad (3)$$

— вязкость раствора, а  $k$  — коэффициент пропорциональности.

ТАБЛИЦА 6

Изменение скорости растворения меди в растворе  $Fe_2(SO_4)_3$  в зависимости от прибавления солей алюминия

Условия опыта: концентрация  $Fe^{+++}$   $C_{Fe^{+++}} = 8$  г/л; температура  $t = 18^\circ$ . Перемешивание раствора пропусканием пузырьков  $CO_2$

Концентр. Al в г/л	Время вы- текания раствора (в вискози- метре) $t$ в сек.	Константа скорости растворения меди $K$	$K_{cp}$	$K_{cp} \times t$
0	100	0,40 0,44 0,42	} 0,42	42
8	130	0,34 0,32 0,28		
16	178	0,26 0,24 0,22 0,24		
24	287	0,16 0,14 0,16 0,14	} 0,15	43
32	455	0,11 0,10 0,09 0,08 0,08 0,09		
				41,8

Это выражение количественно передает изменение выхода по току в зависимости от концентрации солей окисного железа в растворе и вязкости раствора, при условии, если все остальные факторы, влияющие на процесс (температура, интенсивность перемешивания, сила

При условии некоторого постоянного объема.



тока, площадь катода, и т. д.), остаются постоянными. В справедливости формулы (3) можно убедиться из табл. 7, в которой из данных опыта, указанных в первом столбце, вычислены по этой формуле выходы по току для двух других опытов (2 и 3 столбцы), приведенные при совершенно других концентрациях окисного железа и другой вязкости раствора. Вычисленные значения выходов по току сравнены в этой таблице с экспериментально найденными, причем совпадение между этими данными можно считать более чем достаточным, имея в виду обычную степень точности такого рода измерений.

Пример 2. Из формулы (2)

$$W = 1 - \frac{0,568 K_k S_k C_{Fe} \dots}{Zi}$$

и из формулы (1), которую мы можем написать, обозначив суммарное содержание окисного железа в растворе через  $C$ , следующим образом:

$$K_k S_k C_{Fe} \dots = K_a S_a (C - C_{Fe} \dots),$$

мы можем получить следующее выражение

$$W = 1 - \frac{0,568 C}{iZ} \cdot \frac{K_a S_a \cdot K_k S_k}{(K_k S_k + K_a S_a)}$$

или, разделив числителя и знаменателя последнего множителя равенства (4) на произведение  $S_a$  и  $S_k$  и введя обозначения  $D = \frac{i}{S}$  (анодная плотность тока) и  $D_k = \frac{i}{S_k}$  (катодная плотность тока), можем переписать это равенство следующим образом:

$$W = 1 - \frac{0,568 C}{Z} \cdot \frac{K_a K_k}{K_k D_a + K_a D_k}$$

Равенство (5) показывает, что выход по току при электролизе сульфата меди в присутствии солей железа должен увеличиваться в случае увеличения плотности тока на анодной, так и катодной (между прочим, это достаточно ясно видно из данных табл. 7).

На практике возможность увеличения катодной плотности тока ограничена тем, при плотностях тока выше 150—200 А на 1 м<sup>2</sup> поверхности катода качество катодной продукции становится неудовлетворительным, но данная формула показывает возможности увеличения выхода по току путем повышения только анодной плотности тока, что является практически вполне приемлемым; дать точную количественную зависимость выхода тока от плотности тока пока не представляется возможным по причине отмеченного выше изменения скорости анодного окисления железа в зависимости от плотности тока (вследствие изменения при этом интенсивности перемешивания).

Вычисление выхода по току при электролизе меди при изменении

I. Условия опыта				II. Условия опыта		
$T = 17^\circ, S_k = 50 \text{ см}^2, S_a = 10 \text{ см}^2, v = 0,7 \text{ л}$				$T = 17^\circ, S_k = 50 \text{ см}^2, S_a = 10 \text{ см}^2, v = 0,7 \text{ л}$		
Сила тока А	$C_{Fe} \dots$ в г/л	Вязкость раствора (время вы- текания в сек.)	Выход по току в %	Сила тока А	$C_{Fe} \dots$ в г/л	Выход по току в %
1	9	138	80,8	1	8,3	80,8
0,75	9	128	75,2	0,75	8,5	75,2
0,5	9	140	69,2	0,5	8,45	69,2
0,25	9,25	131	48,7	0,25	8,5	48,7

С качественной же стороны упомянутая выше зависимость выхода по току может быть достаточно хорошо иллюстрирована табл. 8.

Пример 3. Представим себе, что мы подвергаем электролизу раствор  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  в растворе  $\text{NaCl}$  с применением медных электродов в присутствии  $\text{CuCl}_2$ , допуская при этом, суммарный эффект процесса складывается из следующих элементов: а) растворение меди с анода и катода под действием  $\text{CuCl}_2$ , отвечающее основному уравнению химической кинетики, б) осаждение меди на катоде из одновалентных ионов  $\text{Cu}^+$  и в) растворение меди на аноде с образованием тех же одновалентных ионов  $\text{Cu}^+$ . Мы можем в этом случае предположить изменение веса катода за известный промежуток времени следующим образом:

$$\Delta Q = 2Zi(t_2 - t_1) - \left[ a \left( 1 - e^{-\frac{K_K S_{06} t_2}{v}} \right) - a \left( 1 - e^{-\frac{K_K S_{06} t_1}{v}} \right) \right] \frac{S_K}{S_{06}} \quad (6)$$

$$\Delta Q = 2Zi(t_2 - t_1) - \left[ a \left( e^{-\frac{K_K S_{06} t_1}{v}} - e^{-\frac{K_K S_{06} t_2}{v}} \right) \right] \frac{S_K}{S_{06}} \quad (6')$$

$$\Delta Q = 2Zi(t_2 - t_1) - (C_1 - C_2) v \frac{S_K}{S_{06}}, \quad (6'')$$

где  $Q$  — привес катода;  $Z$  — электрохимический эквивалент для двухвалентной меди, рассчитанный на 1 амперчас;  $t$  — время;  $S_K$  — поверхность катода;  $S_{06}$  — сумма поверхности анода и катода;  $K_K$  — константа скорости растворения меди в  $\text{CuCl}_2$ , отнесенная к единице поверхности и к единице объема;  $a$  — начальное содержание  $\text{CuCl}_2$  в растворе;  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации  $\text{CuCl}_2$  в момент времени  $t_1$  и  $t_2$ , определяемые равенством

$$C = \frac{a}{v} e^{-\frac{K_K S_{06} t}{v}}, \quad (7)$$

где  $i$  — сила тока в амперах.

Из равенства (6'') получаем следующее выражение для среднего выхода меди по току за известный промежуток времени по отношению к количеству осажденной меди из растворов, содержащих двухвалентные ионы  $\text{Cu}^{++}$ :

$$\bar{w} = \frac{\Delta Q}{Zi(t_2 - t_1)} = 2 + \frac{S_K}{S_{06} Zi} \frac{(C_2 - C_1) v}{t_2 - t_1}, \quad (8)$$

где  $\bar{w}$  — выход тока за бесконечно малый промежуток времени (истинный выход по току в данный момент):

$$w = 2 + \frac{S_K}{S_{06} Zi} \frac{dc}{dt} v \quad (9)$$

таблица 8. Выход меди по току в зависимости от концентрации раствора и содержания в нем солей окиси железа

III. Условия опыта						
5 см <sup>2</sup> г/л		$T = 17^\circ, S_K = 50 \text{ см}^2, S_a = 24 \text{ см}^2, v = 0,7 \text{ л}, C_{\text{Al}} = 23 \text{ г/л}$				
по току в %		Сила тока А	$C_{\text{Fe}^{++}}$ в г/л	Вязкость раств. (время вы- текания в сек.)	Выход по току в %	
о (3)	экспери- мент. найденный				рассчитанн. по форм. (3) из данных опыта I	экспери- мент. найденный
7	83,5	—	—	—	—	—
5	81	0,75	13,55	278	82,8	82,5
2	76	0,5	13,55	278	76,7	78
	58	0,25	13,55	278	64,6	68

или, так как

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{K_k S_{об}}{v} C,$$

$$w = 2 - K_k S_k \frac{C}{Zi},$$

т. е. выход по току в этом случае линейно зависит от концентрации  $Cu^{++}$  в электролите.

ТАБЛИЦА 8

Влияние анодной плотности тока на выход по току при электролизе сульфата меди в присутствии солей железа

Условия опыта:

I $t = 23^\circ, C_{Fe} = 18 \text{ г/л}$ $v = 0,7 \text{ л}, S_k = 50 \text{ см}^2, i = 0,5 \text{ А}$		II $t = 27^\circ, C_{Fe} = 39,9 \text{ г/л}$ $v = 0,7 \text{ л}, S_k = 55 \text{ см}^2, i = 0,5 \text{ А}$	
Плотность тока на аноде $D_a = \frac{i}{S_a}$ в $\text{А/см}^2$	Выход по току в %	Плотность тока на аноде $D_a = \frac{i}{S_a}$ в $\text{А/см}^2$	Выход по току в %
0,01	59	0,01	38,4
0,02	67	0,05	53,8
0,05	71,5	0,25	70,2

Эти выводы были нами экспериментально проверены следующим образом. В стеклянную ванну объемом в 1 л были завешаны 2 медных анода площадью в  $154 \text{ см}^2$  с изолированными задними сторонами и 1 катод площадью в  $70 \text{ см}^2$ . В ванну был налит раствор состава такого же, что и приведен в табл. 1, с той только разницей, что начальная концентрация  $Cu^{++}$ -ионов составила  $20,4 \text{ г/л}$ , и немедленно через раствор был пущен ток силой в  $0,85 \text{ А}$ . Скорость перемешивания и температура также отвечали условиям названного выше опыта. Каждые  $1/2$  часа определялся вес катода и концентрация меди в растворе; результаты опыта сведены в табл. 9; каждая из приведенных в ней величин кроме вычисленной по вышеприведенным формулам.

ТАБЛИЦА 9

Время в час.	Концентрация	$Cu^{++}$	Изменение веса катода за $1/2$ часа		Выход по току за $1/2$ часа в %	
			опытн.	вычисл.	опытн.	вычисл.
0	20,4	—	—	—	—	—
$1/2$	12,5	12,85	-1,116	-1,359	-213,2	-271,8
1	7,95	8,1	-0,393	-0,45	-7,6	-97
$1 1/2$	4,88	5,11	+0,107	+0,065	+21,4	+13
2	3,12	3,22	+0,432	+0,40	+86,4	+82
$2 1/2$	1,88	2,03	+0,637	+0,622	+127,4	+124
3	1,43	1,28	+0,768	+0,765	+153,6	+153
$3 1/2$	0,85	0,81	+0,846	+0,853	+169,2	+171
$4 1/2$	0,45	0,32	+0,925	—	185	—
5	0,32	0,20	+0,956	+0,962	+191,2	+192
$5 1/2$	0,13	0,13	+0,958	+0,978	+191,6	+196



Примечание. Вычисление концентрации  $\text{Cu}^{++}$  производилось по формуле (7), изменение веса катода по формуле (6'') и выхода тока по формуле (8).  $K_k$  принималось на основании данных табл. 1 равным  $4,12\text{-см/час}$ ,  $v = 1000\text{ см}^3$ ,  $s_k = 70\text{ см}^2$ ,  $s_{\text{об}} = 224\text{ см}^2$ .

Как видно из таблицы, совпадение между опытными данными и рассчитанными по соответствующим формулам за небольшими исключениями вполне удовлетворительно.

Изученные закономерности не могут еще претендовать на исчерпывающую ноту. Целый ряд вопросов, в частности отмеченное выше влияние плотности а на константу скорости анодного окисления  $\text{FeSO}_4$ , а также влияние вязкости раствора на эту скорость, зависимости отношения количества окисного железа к количеству закисного в растворе от характера раствора и условий электролиза и других, имеющих важное значение для поставленной нами задачи, пока не получены в результате проведенных нами опытов ясного теоретического истолкования. Надеемся, что после более углубленной проработки этих вопросов, которая в настоящее время проводится в нашей лаборатории, они также получат правильное освещение, в результате чего можно будет разрешить один из сложных вопросов практической гидроэлектрометаллургии, связанный с влиянием железа на электролиз меди.

### Выводы

1. Экспериментально показано, что растворение меди в растворе сульфата железа и в растворе двухлористой меди, а также процесс анодного окисления сернокислой закиси железа подчиняются простейшим уравнениям химической кинетики.
2. Установлена причина уменьшения скорости растворения меди в растворе сульфата окиси железа в присутствии солей алюминия. Как показали специальные опыты, это вызывается изменением вязкости раствора при введении в него солей алюминия.
3. Показаны возможности количественного расчета ряда электрохимических процессов, связанных с электролизом меди, на основании приложения к ним основных уравнений химической кинетики.

Поступило в Редакцию  
14 июля 1934-г.

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

## I. ХЛОРИРОВАНИЕ ИЗОМЕРОВ ГЕКСАНА И ОКТАНА ПРИ ПОМОЩИ ПЯТИХЛОРИСТОЙ СУРЬМЫ КАК МЕТОД ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц

Гос. ин-т высоких давлений

При изучении процесса изомеризации нормальных гексана и октана мы столкнулись с необходимостью разработки метода анализа небольших количеств смесей этих последних с их изомерами.

Существующие в настоящее время методы определения изопарафинов основаны на более высокой реакционной способности водорода у третичного углеродного атома и на отличии получаемых соединений от замещенных у первичных и вторичных углеродных атомов. Из подобных методов в первую очередь необходимо отметить метод нитрования, разработанный М. Коноваловым.

Методом Коновалова пользовались различные исследователи для определения строения углеводородов нефти. Особенно обширные в этом направлении работы были проведены Марковниковым с учениками по изучению кавказских нефтей. В последнее время метод Коновалова был применен С. Наметкиным и С. Нифонтовой<sup>1</sup> для выяснения строения грозненского и американского парафинов. Несмотря на большую роль, которую сыграл метод Коновалова при исследовании строения нефтей, в существующем виде он не может быть использован как количественный метод. Препятствием к этому является то, что реакция нитрования протекает далеко не полно, и всегда остается значительное количество непрореагировавшего углеводорода.

Из различных попыток определения углеводородов изостроения наибольшее внимание заслуживает предложенный Шчааршмидтом метод хлорирования при помощи  $\text{SbCl}_5$ .<sup>2</sup>

Хлорирующее действие пятихлористой сурьмы на органические соединения известно давно, и последняя употребляется в ряде случаев для этих целей.<sup>3</sup>

Хлорирование при помощи  $\text{SbCl}_5$  в алифатическом ряду изучали В. Майер и Мюллер.<sup>4</sup> Они действовали  $\text{SbCl}_5$  на моногалогидные производные углеводородов метана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) в эквимолекулярном соотношении и показали, что вторичный галогенид при этом всегда становится по соседству с первым.

Шчааршмидт изучал действие  $\text{SbCl}_5$  на парафиновые и нафтеновые углеводороды. Проведенные им опыты показали, что нормальные парафиновые углеводороды, нафтенy боковых цепей и изосоединения с четвертичным углеродным атомом хлорируются при комнатной температуре очень медленно, быстро лишь при  $t^\circ$  выше  $60^\circ$ . Напротив, изопарафины и нафтенy с боковыми цепями, т. е. соединения, обладающие водородом у третичного углеродного атома, хлорируются  $\text{SbCl}_5$  уже при комнатной температуре и даже при  $0^\circ$  с большой скоростью. Согласно автору в нормальных углеводородах можно открыть при помо

<sup>1</sup> Ж. Л. X. 6, 248 (1933).

<sup>2</sup> A. Schaarschmidt, Z. ang. Ch. 44, 474 (1931); Petroleum 28, № 12, 1—4 (1933); Brennstoffchem. 13, 412 (1932); A. Schaarschmidt u. M. Marder, Z. ang. Ch. 46, 1445 (1933); см. также B. Suida u. R. Planckh, Ber. 66, 1445 (1933).

<sup>3</sup> I. Houben, Die Methoden der Organischen Chemie, 111, 823 (1923).

<sup>4</sup> J. prakt. Chem. 46, 161 (1892).

до 0,1% изо соединений. При этом, понятно, в исследуемом растворе не должны со-  
даться олефины или ароматические углеводороды, которые также легко хлорируются  
помощи  $\text{SbCl}_5$ .

При действии пятихлористой сурьмы на изо соединения выпадают бесцветные или  
беловатые кристаллические осадки, которые, согласно Шааршмидта, содержат 2 моле-  
кулы  $\text{SbCl}_5$  на 1 молекулу изо соединения. Проведенные им опыты показали, что при хлори-  
ровании смесей изо соединений с норм. углеводородами происходило индуцированное хлори-  
рование этих последних, сильно затруднявшее выработку количественного метода анализа  
соединений.

Для анализа смесей изомерных октанов и гексанов мы решили воспользоваться  
методом Шааршмидта, и с этой целью занялись изучением реакции хлорирова-  
ния при помощи  $\text{SbCl}_5$ . Так как основными недостатками метода Шааршмидта  
являлись: 1) индуцирование реакции хлорирования нормальных парафиновых угле-  
водородов при хлорировании их в смеси с изомерами и 2) отсутствие количест-  
венного учета самого процесса хлорирования, то было решено проводить эту реак-  
цию в присутствии растворителей и вести контроль расходуемой сурьмы во время хло-  
рирования. Так как при реакции  $\text{SbCl}_5$  с углеводородами происходит хлорирование по-  
нижих с одновременным переходом пентавалентной сурьмы в трехвалентную, то учет  
количества израсходованной пятихлористой сурьмы или количества образовавшейся  
трихлористой позволяют судить о глубине хлорирования изо соединений. Для оп-  
ределения пятихлористой сурьмы мы воспользовались иодометрическим методом по  
Zebell<sup>1</sup>, а треххлористой сурьмы по Giori.<sup>2</sup> Проверка методики опреде-  
ления  $\text{Sb}^{\text{V}}$  и  $\text{Sb}^{\text{III}}$  проводилась как в водных растворах, так и в растворах в хлоро-  
форме и четыреххлористом углеороде и дала удовлетворительные результаты.

### Препараты и методика работы

Были синтезированы следующие углеводороды: 2-метилбутан, норм. гексан,  
норм. пентан, 3-метилпентан, 2,3-диметилбутан, норм. октан, 4-метилгептан и  
норм. диметилгексан.

Все изо соединения, за исключением 2,5-диметилгексана, готовились восстано-  
влением соответственных синтезированных нами третичных спиртов водородом под  
давлением с катализатором —  $\text{MoS}_2$ .<sup>3</sup>

Нормальные гексан и октан и 2,5-диметилгексан готовились по реакции Вюрца.  
Углеродные норм. углеводороды содержали незначительные количества изо соеди-  
нений, по видимому, благодаря наличию изомеров в исходных норм. пропиловом и  
норм. пентане. Для удаления изо соединений норм. углеводороды обрабаты-  
вались при комнатной температуре 10% по весу  $\text{SbCl}_5$  в течение 2—3 часов, про-  
мывались щелочью, водой, высушивались и перегонялись над металлическим натрием.  
Изо соединения, полученные восстановлением третичных спиртов, были обработаны  
только раз серной кислотой уд. веса 1,84, промыты щелочью, водой и также  
перегонялись над натрием. Синтезированные углеводороды обладали следующими  
свойствами.

	Т. кип.		Т. кип.
норм. бутан	29 — 31,5°	норм. гексан	68 — 69°
норм. пентан	60 — 61°	4-метилгептан	117,5 — 118,5°
норм. гексан	62 — 63°	2,5-диметилгексан	108 — 109°
норм. 2-метилбутан	57,5 — 58,5°	норм. октан	125 — 127°

Методика проведения опытов была следующая: тщательно вымытые и высу-  
шенные пробирки погружались в большую чашку со снегом или льдом. В про-  
бирку наливалось из пипетки по 1 мл раствора  $\text{SbCl}_5$  в  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$  различной  
концентрации. Концентрация  $\text{SbCl}_5$  определялась титрованием по Zebell<sup>1</sup>. Про-

<sup>1</sup> Z. anal. Ch. 81. 36 (1930).

<sup>2</sup> Тредвел, Курс аналит. химии, II т., стр., 1931 г.

<sup>3</sup> Б. Молдавский и С. Лившиц, Ж. О. Х. 4, 948 (1934).



бирки закрывались резиновыми пробками, снабженными стеклянными трубками с тонкими капиллярами. После 5-минутного стояния в снегу в пробирки вливали из микропипетки 0,1—0,2 мл 0,5—2 норм. раствора изосоединения в хлороформ или четыреххлористом углероде. Через некоторое время из раствора в пробирке выпадал белый кристаллический осадок и раствор начинал буреть. По истечении определенного времени содержимое пробирок разлагалось 3 мл спирта, а затем 10 мл соляной кислоты уд. веса 1,19 и все выливалось в колбу с 60 мл воды. Добавление при разложении спирта рекомендуется производить потому, что во время реакции образуется довольно значительный осадок комплекса, легко растворимый в спирту (с фиолетовой окраской), и этим облегчается дальнейший гидролиз комплекса. После добавления 2—3 капель метилоранжа полученный раствор титровался 0,1 н. раствором  $\text{KBrO}_3$  и вычислялось количество образовавшихся молекул  $\text{SbCl}_3$  на 1 моль изосоединения. Всегда перед опытом определялось количество  $\text{SbCl}_3$  в исходном растворе, так как раствор  $\text{SbCl}_5$  при стоянии понемногу теряет свой титр и в нем увеличивается количество  $\text{SbCl}_3$ .

#### Действие $\text{SbCl}_5$ на норм. гексан и его изомеры

Влияние растворителя на скорость хлорирования. Первые начальные опыты проводились в растворе четыреххлористого углерода. При этом оказалось, что необходимо работать с очень крепкими растворами  $\text{SbCl}_5$ , так как в противном случае хлорирование протекает очень медленно. Проведенные сравнительные опыты с  $\text{CHCl}_3$  в качестве растворителя показали, что в хлороформе реакция протекает значительно быстрее. Результаты опытов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Концентр. раствора $\text{SbCl}_5$	Название изосоединений	Образовалось молекул $\text{SbCl}_3$ на 1 молекулу изосоединения			
		в $\text{CCl}_4$ за		в $\text{CHCl}_3$ за	
		1 ч.	3 ч.	1 ч.	3 ч.
3 н.	2-метилбутан . . . . .	0,15	0,40	3,1	3,8
2,25 "	2,3-диметилбутан . . . . .	0,40	0,80	—	—
2,25 "	2-метилпентан . . . . .	2,5	3,3	—	—
2 "	2,3-диметилбутан . . . . .	—	—	3,0	3,3
2 "	2-метилпентан . . . . .	1,5	1,7	3,3	3,6
1 "	2,3-диметилбутан . . . . .	—	—	2,5	2,7
1 "	2-метилпентан . . . . .	—	1,0	2,8	3,0

Для сравнения приводятся также данные, полученные с изопентаном (2-метилбутаном). Каждый раз на опыт бралось по 1 мл раствора  $\text{SbCl}_5$  и 0,1 мл раствора изосоединения.

Влияние концентрации  $\text{SbCl}_5$  на глубину хлорирования нормальных гексанов. Опыты проводились в растворе хлороформа. На рисунке изображено влияние концентрации  $\text{SbCl}_5$ . Как видно из этого рисунка, хлорирование в начале реакции протекает с очень большой скоростью, доходя до различных глубин в зависимости от исходной концентрации  $\text{SbCl}_5$ , а затем резко замедляется. Все приведенные на рис. 1 опыты проводились при избытке  $\text{SbCl}_5$  (20 молей на 1 моль изосоединения). С целью выяснить, подвергается ли хлорированию нормальный гексан в присутствии изомеров, были поставлены опыты. Они показали, что при работе с 2 н.  $\text{SbCl}_5$  гексан один не реагирует при комнатной температуре даже за 18 часов. В смесях с изомерами наблюдалось незначительное хлорирование норм. гексана уже при работе с 1—1,5 н. раствором  $\text{SbCl}_5$ .

Для того чтобы избежать хлорирования гексана, были поставлены опыты с еще более разбавленными растворами (0,5 н.). При работе с этими растворами было замечено, что реакция начиналась не всегда одинаково быстро, в некоторых случаях для этого требовалось длительное стояние раствора, в других реакция не начиналась несмотря даже на предварительное нагревание. После ряда неудачных попыток было замечено, что влага имеет существенное влияние на этот процесс.

Влияние влаги на активность растворов  $\text{SbCl}_5$ . Если раствору  $\text{SbCl}_5$  дать предварительно постоять над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , то реакция хлорирования протекает без отказа с очень разбавленными растворами  $\text{SbCl}_5$  (0,2—0,25 н.) и притом значительно более энергично, чем с прежними растворами такой же концентрации.

Необходимо отметить, что из растворов, высушенных над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , не наблюдается выпадения осадка, в то время как из неподсушенных растворов выпадает белоснежный кристаллический осадок, как только начинается реакция. Осадок этот, видимо, является комплексом получающихся при хлорировании продуктов  $\text{SbCl}_5$  (титрование показывает, что в нем не содержится  $\text{SbCl}_3$ ). На воздухе этот комплекс быстро распадается и в присутствии спирта или влажного эфира окрашивается в фиолетовый цвет, исчезающий с избытком растворителя, благодаря гидролизу и вытеснению гидроокиси сурьмы. Для выяснения влияния влаги на образование осадков был приготовлен хлороформенный раствор моногидрата пятихлористой сурьмы ( $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), полученный прибавлением к  $\text{SbCl}_5$  на холоду стехиометрического количества воды и раствором полученного продукта в хлороформе. Растворимость подобного насыщенного при комнатной температуре раствора оказалась около 1 г и с ним 2- и 3-метилпентаны давали при хлорировании объемистые, кристаллические осадки, однако 2,3-диметилбутан с таким раствором не реагировал. Дальнейшие опыты с раствором  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  нами не оставлены, однако более детальное изучение получающихся комплексов представляло бы значительный интерес. В какой мере состав выпадающих из хлороформенного раствора осадков соответствует осадкам, описанным Шааршмидтом, — остается невыясненным; необходимо только указать, что при работе без растворителя или в концентрированных растворах вместе с комплексом выпадает часть образовавшейся  $\text{SbCl}_3$  в виде мелко выраженных кристаллов, как это, например, наблюдается при работе с  $\text{SbCl}_5$  в котором  $\text{SbCl}_3$  плохо растворима. Мы нашли, что в хлороформе при комнатной температуре растворяется около 22,4 г  $\text{SbCl}_3$  в 100 мл.

Хлорирование гексанов в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Отсутствие при работе с  $\text{P}_2\text{O}_5$  во время реакции осадков позволило сильно упростить методику опытов, так как стало возможным брать пробы для временных серий опытов из того и того же сосуда. Методика, которой пользовались для дальнейших опытов, приводится в конце нашей работы при описании методики анализа.

На рис. 2 показано влияние концентрации раствора  $\text{SbCl}_5$  на глубину хлорирования 3-метилпентана в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Все опыты проводились при молярном соотношении  $\text{SbCl}_5$  к углеводороду 12:1. Как видно из сравнения с данными рис. 1, раствор  $\text{SbCl}_5$ , высушенный над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , работает значительно более энергично. При этом наблюдается такая же зависимость увеличения глубины хлорирования от увеличения крепости  $\text{SbCl}_5$ , как и при работе без  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Проведенные опыты с изменением концентрации обоих компонентов (изосоединения и  $\text{SbCl}_5$ ) приводятся в табл. 2.

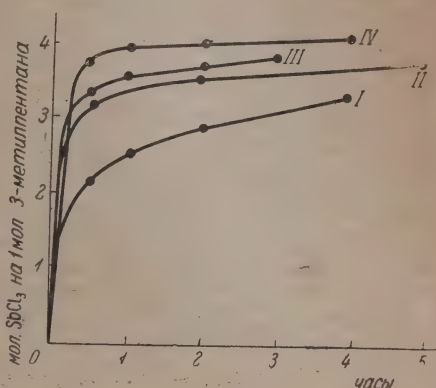


Рис. 1.

I—0,5-н.  $\text{SbCl}_5$ ; II—1-н.  $\text{SbCl}_5$ ; III—2-н.  $\text{SbCl}_5$ ; IV—4-н.  $\text{SbCl}_5$ .



ТАБЛИЦА 2

Концентр. раствора $\text{SbCl}_5$	Содерж. в реакц. смеси 2-метил- пентана в %	На 1 моль изосоедине- ний прихо- дится молей $\text{SbCl}_5$	Колич. молей $\text{SbCl}_5$ , образовавшихся на 1 моль 2-метилпентана за			
			1 ч.	2 ч.	4 ч.	6 ч.
0,69 н.	0,24	24	4,4	4,9	5,5	—
0,69 "	0,12	48	4,6	5,2	5,8	—
0,69 "	0,06	96	3,7	5,2	6,0	—
0,34 "	0,24	12	3,1	4,0	4,7	—
0,34 "	0,12	24	3,4	4,3	5,0	—
0,34 "	0,06	48	2,4	4,4	5,7	—
0,17 "	0,24	6	1,0	2,0	2,7	3,2
0,17 "	0,12	12	0,3	1,6	2,5	3,6
0,17 "	0,06	24	0,2	0,4	1,5	3,3

Опыты проводились с раствором 2-метилпентана и  $\text{SbCl}_5$  в  $\text{CHCl}_3$  в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Влияние строения изогексанов на глубину хлорирования изображено на рис. Опыты проводились с 0,22 н. раствором  $\text{SbCl}_5$  в  $\text{CHCl}_3$  в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$  в соотношении 12 моль  $\text{SbCl}_5$  на 1 моль изосоединения. Результаты для различных изомеров получились очень близкие, особенно после нескольких часов. Если учесть

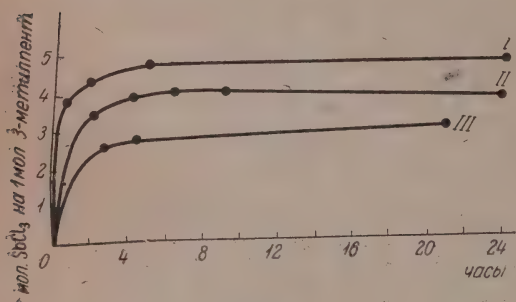


Рис. 2.

I—1 н.  $\text{SbCl}_5$ ; II—0,46 н.  $\text{SbCl}_5$ ; III—0,22 н.  $\text{SbCl}_5$ .

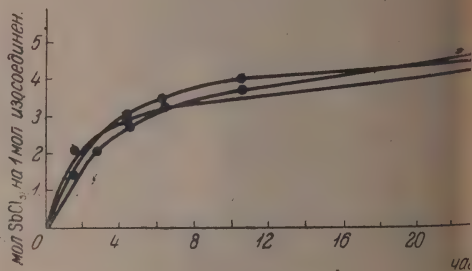


Рис. 3.

I—2-метилпентан; II—3-метилпентан; III—2,3-метилбутан; IV—смесь I, II и III.

что на опыт бралось всего 15—30 мг изосоединения, то колебания глубины хлорирования для различных изомеров лежат в пределах погрешности опыта. Исследование действия  $\text{SbCl}_5$  на норм. гексан в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$  показало, что гексан при этом немного хлорируется, в особенности с растворами крепче 0,5 н. (это зависит также от чистоты приготовленного препарата).<sup>1</sup> Однако при хлорировании гексана в смеси с изосоединениями растворами  $\text{SbCl}_5$  до 0,46 н. глубина хлорирования не превышает величину суммарного хлорирования компонентов, как это видно из табл. 3. При этом необходимо отметить, что количество израсходованных на хлорирование гексана молекул  $\text{SbCl}_5$  пересчитывалось на количество находившихся в растворе изосоединений с целью получения сравнимых результатов. В действительности же расход  $\text{SbCl}_5$  на гексан составляет лишь часть указанного.

<sup>1</sup> Как указывает Шааршмидт [Z. ang. Ch. 46, 153 (1933)], нормальные углеводороды, полученные из углеродных смесей обработкой с помощью  $\text{SbCl}_5$ , менее стойки по отношению к  $\text{SbCl}_5$ , чем синтетические углеводороды. Этим, повидимому, можно объяснить меньшую стойкость в отношении  $\text{SbCl}_5$  синтезированных нами и очищенных при помощи  $\text{SbCl}_5$  углеводородов.



ТАБЛИЦА 3

Время в час.	Количество молей $\text{SbCl}_5$ , образовавшихся на 1 моль углеводорода							
	0,22 н. раствор $\text{SbCl}_5$					0,46 н. раствор $\text{SbCl}_5$		
	норм. гекс.	2-метил-пентан	норм. гексан + 6% 2-метил-пентана	2,3-диметилбутан	норм. гексан + 6% 2,3-диметилбутана	норм. гексан	3-метил-пентан	норм. гексан + 8% 3-метил-пентана
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	0,1	2,1	2,3	2,4	2,4	—	3,4	3,5
4	0,15	2,9	3,1	3,0	3,0	0,1	3,8	4,0
6	0,2	3,3	3,5	3,2	3,3	0,2	4,2	4,5
10	0,4	3,7	4,0	3,6	3,7	0,3	4,4	5,0
24	0,5	4,5	5,2	4,3	4,7	0,75	5,1	5,9

На рис. 4 изображено влияние температуры на скорость хлорирования изоктана. Опыты проведены при двух температурах с 2-метилпентаном и 0,3 н. раствором  $\text{SbCl}_5$  в отношении 1:18.

#### Действие $\text{SbCl}_5$ на октан и его изомеры

Действие  $\text{SbCl}_5$  нами изучалось на нормальном октане и двух его изомерах: на третичном углеродном атоме — 4-метилгептане и с двумя — 2,5-диметилгексане. Поставленные опыты хлорирования 2,5-диметилгексана и 4-метилгептана показали, что они хлорируются медленней, чем изогексаны, как это видно из табл. 4. Опыты проводились с  $\text{SbCl}_5$  0,5 н. при комнатной температуре в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

ТАБЛИЦА 4

Взято в % от раствора $\text{SbCl}_5$			На 1 моль изоэсоединения моль $\text{SbCl}_5$	Колич. молей $\text{SbCl}_5$ , образовавшихся на 1 моль изоэсоедин. за	
2,5-диметилгексана	4-метилгептана	2-метилпентана		2 ч.	4 ч.
0,11	—	—	48	2,5	4,1
—	0,11	—	48	2,9	3,9
—	—	0,10	40	4,7	5,1
0,34	—	—	15	2,5	4,0
—	0,34	—	15	2,5	3,5

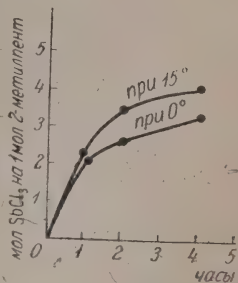


Рис. 4.

Как и в случае 2,3-диметилбутана, для 2,5-диметилгексана не наблюдается влияния второго третичного углеродного атома на скорость хлорирования. Опыты, поставленные с целью выяснить, подвергается ли хлорированию норм. октан, взятый один или же в смеси с его изомерами, показали, что чистый октан в данных опытах не хлорировался, точно так же, как не наблюдалось заметного хлорирования хлорирования при добавлении к нему изоктанов (при работе с  $\text{SbCl}_5$  до 0,72 н.) (табл. 5). Объясняется ли это большей чистотой синтезированного нами октана по сравнению с гексаном или его большей стойкостью — пока открытым. Опыты проводились при соотношении 46 моль  $\text{SbCl}_5$  на 1 моль изоктанов.

Полученные результаты делают возможным применение метода анализа  $\text{SbCl}_5$  и для смесей изомерных октанов, при допущении, что остальные изомеры октанов будут вести себя аналогичным образом.

ТАБЛИЦА 5

Время в час.	Количество молей $\text{SbCl}_5$ , образовавшихся на 1 моль изооктанов			
	0,5 н. $\text{SbCl}_5$		0,72 н. $\text{SbCl}_5$	
	4-метилгептан	норм. октан с 5% 4-метилгептана	2,5-диметилгексан	норм. октан с 7% 2,5-диметилгексана
2	2,9	3,0	4,6	4,6
4	3,8	3,9	5,6	6,0
6	4,2	4,4	—	—

Механизм реакции хлорирования при помощи  $\text{SbCl}_5$ . Видно из всего вышесказанного, в зависимости от концентрации реагирующих веществ при реакции хлорирования изосоединений потребляется до 4—5 и более молекул  $\text{SbCl}_5$  на 1 моль изосоединений. Употребляя при работе избыток  $\text{SbCl}_5$ , реакцию не удастся задержать на начальной стадии хлорирования. Механизм протекающих при этом реакций представляется нам в следующем виде: первоначально  $\text{SbCl}_5$  реагирует с водородом третичного углеродного атома, образовавшийся третичный хлорид в присутствии  $\text{SbCl}_5$  отщепляет хлористый водород и к образовавшемуся двойной связи присоединяется хлор с образованием дихлорида. От этого последнего вновь отщепляется хлористый водород и вновь по двойной связи присоединяется хлор и т. д.

Аналогичный механизм был предложен А. Кронштейном<sup>1</sup> для объяснения реакции бромирования галоидопроизводных в присутствии железа. Направляя реакцию при бромировании, действие железа к соседнему от имеющегося галоида металлу. Кронштейн объясняет тем, что в начале реакции железо с поверхности переходит в бромное железо, которое катализирует отщепление бромистого водорода. Аналогичное каталитическое действие следует приписать при хлорировании и  $\text{SbCl}_5$ , которая действует подобно другим хлоридам металлов, например в реакции Фелля и Крафтса и т. п.

Так как реакция хлорирования углеводородов является экзотермической реакцией и для введения первого атома хлора требуется, повидимому, энергия активации, значительно превышающая потребную энергию активации для последующих реакций, то раз начавшаяся реакция не останавливается на первой стадии хлорирования, а идет дальше аналогично, например, тому, как при реакции окисления метана трудно задержаться на промежуточной стадии окисления—формальдегид. Получающиеся при этом процессе активные молекулы хлорида могут активировать находящиеся в смеси норм. углеводороды и тем самым вызвать реакцию между последними и  $\text{SbCl}_5$ , чем и можно объяснить индуцированное хлорирование норм. углеводородов. Подобное явление, например, наблюдали Стюарт и Ханс при хлорировании в темноте этилена в присутствии бензола. При этом произошло индуцирование реакции  $3\text{Cl}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , которая сама по себе в темноте не идет. Авторы дают объяснение этому явлению при помощи цепного механизма реакции. Необходимо еще отметить то обстоятельство, что наблюдаемые в наших опытах глубины хлорирования изосоединений определяются суммарным количеством  $\text{SbCl}_5$ ; остается ли при этом часть углеводородов изостроения нетронутой, все молекулы хлорируются одинаково и как на это влияют условия проведения процесса остается до настоящего времени нами не выясненным.

Для подтверждения высказанных нами взглядов о механизме хлорирования было проведено несколько опытов непосредственного хлорирования хлоридом

<sup>1</sup> Ber. 54, 1 (1921).

<sup>2</sup> An. Chem. Soc. 53, 1121 (1931).



нты проводились в описанных в начале статьи условиях, при 0° с раствором  $\text{SbCl}_5$  в  $\text{CCl}_4$  (крепостью 0,1 н.), и приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Название галоидопроизводного	Продолж. опыта в час.	Образовалось моль $\text{SbCl}_3$ на 1 моль хлор- ида
Хлористый пропилен . . . . .	2	0
2-хлор-2-метилбутан . . . . .	0,5	0,96
То же . . . . .	2	1,05
2-хлор-2-метилбутан + хлористый пропилен (1 + 1) . . . . .	2	0,95 <sup>1</sup>
2-хлор-2-метилпропан . . . . .	2	0,98

Как видно из таблицы, третичные хлориды реагируют уже с 0,1 н. раствором  $\text{SbCl}_5$  в  $\text{CCl}_4$ , причем реакция останавливается на двузамещенном, в то время как для хлорирования углеводородов изостроения требуется, как мы уже видели выше, 2—2,5 н. раствор  $\text{SbCl}_5$  в  $\text{CCl}_4$  (без  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). При действии же 2 н. раствора  $\text{SbCl}_5$  в хлороформе на третичные хлориды, как и следовало ожидать, реакция не задерживается на 1 молекуле, а идет до 3—4 молекул, как и в случае углеводородов. Эти опыты подтверждают значительно большую легкость протекания вторичной стадии хлорирования, связанной с реакцией отщепления  $\text{HCl}$  и при присоединения хлора по двойной связи. Подробнее действие  $\text{SbCl}_5$  на хлориды нами изучалось, однако более глубокое изучение может представить значительный интерес в смысле возможности выработки метода анализа третичных хлоридов. Проводя итог всему вышесказанному, приходится сделать вывод, что сложность при действии  $\text{SbCl}_5$  на углеводороды реакций не дает нам возможность в настоящее время приложить какое-либо кинетическое уравнение к этому процессу. Однако, несмотря на это, полученных результатов оказалось достаточно для выработки практического метода анализа смесей изомерных гексанов и октанов.

Наблюдаемая независимость скорости хлорирования от строения изоосоединения (для изогексанов или изооктанов между собой) позволяет при анализе сравнивать глубины хлорирования анализируемой смеси с глубиной хлорирования взятой для контроля какой-либо изоосоединения. Описание примененного на практике метода приводится ниже.

#### Методика анализа норм. гексана и октана в смеси с их изомерами

Предварительно готовится приблизительно 0,5 н. раствор пятихлористой олефины в хлороформе. С этой целью промытый серной кислотой, содой и водой, осушенный и перегнанный продажный хлороформ<sup>2</sup> сушится некоторое время над  $\text{CaH}_2$ , затем сливается в бутылку с притертой пробкой, куда прибавляется необходимо для получения 0,4—0,6 н. раствора количество  $\text{SbCl}_5$ , затем добавляется  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Раствор основательно взбалтывается от  $\frac{1}{2}$  до 1 часа, после чего его оставляют в покое до тех пор, пока внизу бутылки  $\text{P}_2\text{O}_5$  не соберется плотным слоем, над которым должен быть прозрачный раствор  $\text{SbCl}_5$ . Затем производится титрование 3 мл этого раствора для определения содержания в нем  $\text{SbCl}_5$  и  $\text{SbCl}_3$ . В случае необходимости раствор подкрепляется  $\text{SbCl}_5$  или разбавляется тем же хлороформом.

<sup>1</sup> Из расчета на третичный хлорид.

<sup>2</sup> Эту очистку рекомендуется проводить, так как в противном случае раствор  $\text{SbCl}_5$  быстро меняет свой титр.



Определение изосоединений производится следующим образом: в мерный цилиндр (I) емкостью в 25 мл приливается при помощи микропипетки 0,25 мл раствора какого-либо изосоединения в октане или гексане точно определенной концентрации (5—10%); в такой же цилиндр (II)—0,5 мл испытуемого раствора. Вместо микропипетки (если не известны уд. веса) можно брать исследуемые продукты в навесках в запаянных стеклянных ампулах. После этого в оба цилиндра наливают раствор  $\text{SbCl}_5$  до метки (15—25 мл) в зависимости от предполагаемого содержания изомеров и в каждый цилиндр насыпается еще небольшое количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Цилиндры взбалтываются и оставляются в покое. Реакция обычно наступает уже через несколько минут, что заметно по изменению окраски. Раствор, бывший вначале слабожелтым, постепенно становится красным и затем принимает темную окраску. Иногда реакция наступает не сразу, но все же обычно к концу первого часа раствор уже темного цвета. По истечении 2—3 и 4—6 часов из каждого цилиндра отбирается пипеткой 3 мл раствора, которые титруются, как указано выше, на содержание  $\text{SbCl}_3$  0,1 н. раствором  $\text{KBrO}_3$ . При этом необходимо снабдить пипетку хлоркальциевой трубкой для предохранения от попадания влаги в цилиндр при заборе пробы.

Так как на титрование расходуется всего лишь несколько мл раствора, то мы пользовались бюреткой на 10 мл с делениями на  $\frac{1}{20}$  см. Параллельно из исходного раствора  $\text{SbCl}_5$  в хлороформе тоже отбирается проба в 3 мл, в которой определяется содержание  $\text{SbCl}_3$ , и на эту величину вводится каждый раз при титровании поправка.

Сравнивая полученные результаты титрования проб цилиндра (II) с пробой цилиндра (I) за одно и то же время, можно рассчитать весовой процент изосоединений, находящихся в исследуемом растворе по следующей формуле:

$$x = \frac{a \cdot c \cdot e \cdot f}{b \cdot d \cdot g},$$

где  $a$ —количество—мл 0,1 н.  $\text{KBrO}_3$ , пошедшее на титрование 3 мл раствора цилиндра (II);  $b$ —количество мл 0,1 н.  $\text{KBrO}_3$ , пошедшее на титрование 3 мл раствора из контрольного цилиндра (I);  $c$ —количество мл налитого раствора  $\text{SbCl}_5$  в цилиндр (II);  $d$ —количество мл налитого раствора  $\text{SbCl}_5$  в цилиндр (I);  $e$ —весовой процент изосоединения в гексане или октане—контрольный раствор цилиндра (I);  $f$ —количество мл взятого для анализа вещества;  $g$ —количество мл взятого контрольного вещества. Полученные для 2—3 и 4—6 часов результаты обычно мало отличаются друг от друга. Однако в некоторых случаях (при малом содержании изосоединений) наблюдается в начале хлорирования замедленное течение реакции и поэтому при 4—6 часах, когда успевает сгладиться разница в скоростях хлорирования, получаются более точные результаты. Брать пробу за еще больший отрезок времени нецелесообразно, так как скорость хлорирования в дальнейшем становится очень незначительной.

Если содержание изосоединений велико, то может случиться, что первоначальное соотношение  $\text{SbCl}_5$  к изосоединению в молях окажется меньше 12:1. Так как ниже этого предела не рекомендуется работать, то после анализа необходимо подсчитать количество оставшегося неизрасходованным  $\text{SbCl}_5$  и, если оно окажется меньше 6—7 молекул на 1 молекулу изосоединения, то анализ надо повторить, уменьшив соответственно количество взятого на анализ гексана или октана 0,2—0,3 мл.

В заключение мы приводим в табл. 7 результаты, полученные при анализе вышеописанным способом искусственно приготовленных смесей изомеров в н-гексане и октане.

Как видно из данных таблицы, во всех случаях получились достаточно хорошо совпадающие результаты, если учесть весьма незначительные количества изосоединений, которые брались для анализа.

В опыте № 6 была взята смесь изогексана и изооктана. Результаты анализа рассчитывались, как это видно из табл. 7; по изооктану, а также и по изогексану.

ТАБЛИЦА 7

Взята для анализа смесь	Контрольный раствор для расчета	Найдено % изосоединений за			
		2 ч.	3 ч.	4 ч.	6 ч.
5% 2,5-диметилгексана } 5% 4-метилгептана } в 0,5 мл норм. октана	5% 4-метилгептана в 0,5 мл норм. октана	11,6	—	11,9	—
12,5% 2,5-диметилгексана } 12,5% 4-метилгептана } в 0,5 мл норм. октана	"	28,3	—	28,0	—
10% 2,5-диметилгексана } 10,8% 4-метилгептана } в 0,6 мл норм. октана	5% 2,5-диметилгексана в 0,6 мл норм. октана	—	18,6	—	21,4
4,8% 2,3-диметилбутана } 4,5% 2-метилпентана } в 0,5 мл норм. гексана	5,5% 2-метилпентана в 0,5 мл гексана	—	9,0	—	8,8
10% 2,3-диметилбутана } 10,5% 2-метилпентана } "	"	—	19,7	—	19,5
4,5% 2,3-диметилбутана } 4,5% 4-метилгептана } в 0,6 мл норм. октана	контр. оп. № 4 контр. оп. № 1	—	9,5 7,8	—	9,2 8,0

чем даже и в этом случае получились удовлетворительные результаты. В дальнейшем мы предлагаем расширить применение вышеописанного метода для исследования различных смесей углеводородов, содержащих третичный углеродный атом, так задача эта имеет исключительно важное значение при исследовании моторных топлив. Упомянем лишь о том, что предварительно поставленные опыты хлорирования циклогексана в смеси с метилциклогексаном выявили полную возможность количественного определения последнего.

## Выводы

1. Проведено изучение хлорирования изомерных гексанов и октанов при помощи  $\text{SbCl}_5$ , путем количественного учета расхода последней.
2. Соединения, содержащие водород у третичного углеродного атома, легко реагируют разбавленными растворами  $\text{SbCl}_5$ .
3. Способность  $\text{SbCl}_5$  хлорировать в разбавленных растворах сильно зависит от природы растворителя и от степени сухости раствора.  
Растворы  $\text{SbCl}_5$  в хлороформе, предварительно высушенные над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , хлорируют изосоединения с достаточной скоростью (при комнатной температуре) уже в концентрациях 0,2—0,3 н.
4. В противоположность данным Шааршмидта, полученным при хлорировании смесей норм. углеводородов с их изомерами с помощью  $\text{SbCl}_5$  в присутствии растворителя, при хлорировании сильно разбавленными растворами  $\text{SbCl}_5$  в хлороформе не наблюдалось индуцированного хлорирования норм. углеводородов.
5. На основе полученных результатов был разработан метод, позволяющий количественно определять изосоединения в норм. гексане и октане. Для анализа требуется от 0,2 до 0,5 см<sup>3</sup> смеси углеводородов.
6. Дальнейшая разработка этого метода может сделать его пригодным для количественного определения предельных углеводородов изостроения в бензинах различного происхождения.

Поступило в Редакцию  
19 июня 1934 г



## ОБ ОБМЕННОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

## XXVII. О СЛОЖНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

А. Г. Бергман

Лаборатория общей химии Академии наук СССР

Систематическими работами по обменному разложению в расплаве солей отчасти органических веществ в настоящее время охвачено свыше 60 взаимных систем, для которых получены полные диаграммы состояния,<sup>1</sup> а также исследования в общих чертах до 250 пар солей.

Этот материал, в разработке которого приняло участие свыше 40 соавторов, позволил охватить в значительной степени область взаимных систем, установить рациональную классификацию их, определить степень влияния сдвига реакции на характер диаграммы состояния, установить зависимость взаимной растворимости солей с разными ионами и характера обменного равновесия от условного термического эффекта реакции и т. д.

В результате этих исследований появились новые направления работ: 1) исследования взаимных систем, связанных с вопросами химической технологии: титанофосфаты, силикаты и т. п.;<sup>2</sup>

2) исследования по физико-химическому анализу взаимных систем в расплавленном и в твердом состоянии с применением ряда методов: плавкости, уд. вязкости, электропроводности и др.;<sup>3</sup>

3) исследования в области взаимных систем более сложного порядка.<sup>4</sup>

Исследования последних вызываются как соображениями теоретического характера, так в особенности запросами природы и практики.

Большинство природных объектов содержат много компонентов. При испарении морской воды наступают равновесия, в которых принимают участие следующие главные ионы: Na, K, Ca Cl, SO<sub>4</sub>, Br.

При кристаллизации расплавленных магм принимает участие еще большое количество компонентов: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, F, Cl, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgO, FeO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (?), MnO, BaO и др.

При проведении щелочного способа извлечения глинозема из бокситов и нефелинов образуется при спекании шихты сложная система, состоящая из следующих основных окислов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO.

Не останавливаясь на дальнейших примерах, рассмотрим в самых общих чертах сложные взаимные системы.

<sup>1</sup> См. настоящую серию в этом журнале, в которой опубликовано 16 полных диаграмм. В Справ. физ.-хим. величин, Техн. энцикл. т. VII, стр. 197—203, опубликовано кроме того 11 систем; за границей 1 полная диаграмма (Иенке) и 3—4 частичных, остальные системы имеются или в моделях или в рукописях и рабочих материалах.

<sup>2</sup> См. серию работ по физ.-хим. исслед. термофосфатов в Ж. П. Х., за 1934 г.

<sup>3</sup> См. реферат в Трудах 1-ой конференции по физико-химическому анализу, 1932 г.

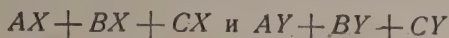
<sup>4</sup> См. статью 15 этой серии: А. П. Палкин Ж. Р. Х. О. 64, 42—61 (1932).



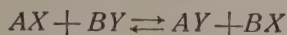
В последнем направлении мы имеем уже теоретическую работу Иенеке<sup>1</sup>, систематически разобравшего с точки зрения формального приложения правила фаз часть Doppelt-ternäre Salzmischungen, т. е. систем из пяти ионов, образующих соль, связанных уравнением обменного разложения типа.



Для изображения состава этих систем Иенеке предложил (рис. 1) трехгранно-прямоугольную призму, в шести вершинах которой располагаются шесть солей, что нижнее и верхнее основания являются тройными системами:



Боковые квадратные грани — взаимными системами типа



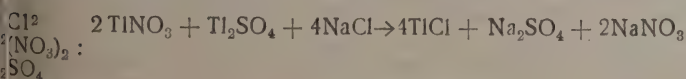
Взаимные системы из шести солей содержат с точки зрения правила фаз 4 независимых компонента, так как две остальные соли определяются количествами первых четырех солей; поэтому любой состав отвечающей комбинации из шести солей может быть образован из четырех солей. Для этой цели призма может быть разделена двумя сечениями, проходящими через одно из ребер трехугольных оснований и противоположащую вершину, на три тетраэдра, из которых (рис. 1) тетраэдра содержат по одному прямоугольному, а третий, „внутренний“, — косоугольный.

Конечно, каждая точка внутри тетраэдра может быть образована из четырех солей, находящихся в вершинах тетраэдра. Поэтому любая точка состава внутренней трехгранной призмы может быть выражена одной точкой этих трех тетраэдров. Точки, находящиеся на обоих внутренних сечениях, могут быть образованы из трех солей, подобно тому как в квадрате простых взаимных систем составы точек на диагоналях могут быть получены смешением двух солей.

Через призму может быть проведено несколько плоскостей, делящих ее на три тетраэдра, причем рациональное деление определяется характером химизма взаимодействия компонентов (см. ниже). Для диаграмм „состав — температура“ этих пяти-ионных систем мы для выражения свойства должны векторно свойство перенести в 4-е измерение, т. е. пользоваться фигурой 4-го измерения. Проектируя, например для политерм этих систем, численные значения температуры на точки составов, мы получим призму состава, в которой каждой точке ее будет приписана температура термических превращений. Например поверхности ликвидус мы можем, соединяя точки равных температур, получить три призмы изотермические поверхности в виде замкнутых или частью разомкнутых поверхностей.

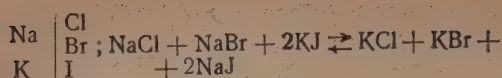
Переноса принципы теории и классификации простых взаимных систем на более сложные взаимные системы, мы разработали классификацию и теорию систем, что должно составить предмет специальной статьи.

В настоящее время исследованы следующие взаимные системы:

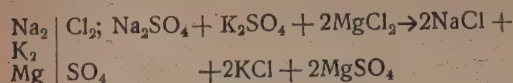


(Н. П. Лужная)

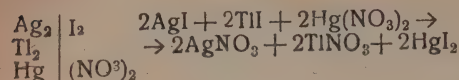
<sup>1</sup> E. Iäneske, phys. Ch. 82, 1—34 (1913).



В. П. Радищ



(Н. М. Селиванова частично)



(А. П. Палкин — частично)



Г. И. Нагорный



Н. С. Домбровская и З. А. Колосков

Число геометрических элементов диаграмм этих четверных сложных взаимных систем определяется видом и характером боковых бинарных систем (их имеется согласно 9 ребрам призмы), 2 тройных систем, 3 взаимных систем, и наконец теми соотношениями, которые мы получаем внутри призмы благодаря взаимодействию шестью солей.

Остановимся здесь кратко только в одном случае, когда все шесть солей не образуют ни соединений, ни твердых растворов:  $\text{Na}_2 \text{ Tl}_2 \parallel \text{Cl}_2 (\text{NO}_3)_2 \text{ SO}_4$  (Н. П. Лужин). На всех трех боковых гранях призмы

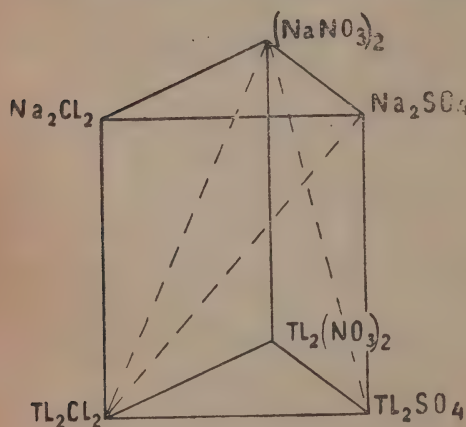


Рис. 2.

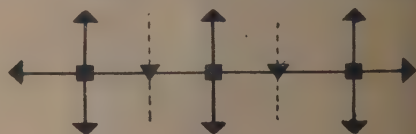


Рис. 3.

имеем необратимо-взаимные системы:  $\text{Na}_2, \text{Tl}_2 \parallel \text{Cl}_2, (\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2, \text{Tl}_2 \parallel (\text{NO}_3)_2, \text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2, \text{Tl}_2 \parallel \text{Cl}_2, \text{SO}_4$  (рис. 2). Проводя через стабильные диагонали обе сечения призмы плоскости, мы получим два сечения, каждое из которых представляет собой независимую тройную систему:  $\text{Tl}_2\text{Cl}_2 - (\text{NaNO}_3)_2 - \text{Tl}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Tl}_2\text{Cl}_2 - (\text{NaNO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  с тройной эвтектической точкой. Эти два сечения подразделяют призму на 3 независимых тетраэдра с одной четверной эвтектической точкой каждый. В этой взаимной системе имеем первый типичный пример необратимо-взаимной сложной системы.

Древо кристаллизации принимает вид, представленный на рис. 3.

Здесь треугольниками обозначены тройные эвтектические точки, из которых 8 принадлежат периферии призмы (2 верхнему и нижнему треугольнику призмы по 2 мы имеем в каждой необратимо-взаимной системе), а две внутренние — эвтектическим точкам стабильных сечений призмы. 3 квадрата представляют собою четверные эвтектические точки.

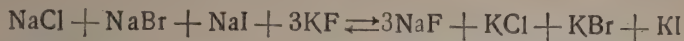
Полученные результаты для сложных взаимных систем из пяти ионов  $\text{A}, \text{B} \parallel \text{X}, \text{Y}, \text{Z}$  или  $\text{A}, \text{B}, \text{C} \parallel \text{X}, \text{Y}$  дали возможность перейти к дальнейшим

апу — изучению еще более сложных взаимных систем следующего по усложнению порядка — из шести ионов.

Здесь мы имеем уже два резко различных случая:

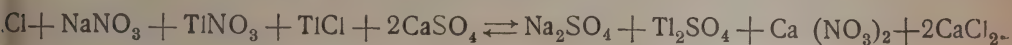
- 1) два катиона и три аниона,
- 2) три катиона и три аниона.

В первом случае мы имеем 8 солей, связанных уравнением обменного разложения, например  $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ :



Исследование этой взаимной системы заканчивается бригадой в составе: И. Радищева, Н. С. Домбровской, З. А. Колосковой, Ф. П. Платонова, Г. И. Нагорного и др.

Во втором случае мы имеем девять солей, связанных уравнением обменного разложения, например  $\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Ti}_2 \parallel \text{Cl}_2, (\text{NO}_3)_2, \text{SO}_4$ :



В этих системах мы имеем пять независимых компонентов. Для изображения состава мы должны использовать фигуру 4-го измерения.

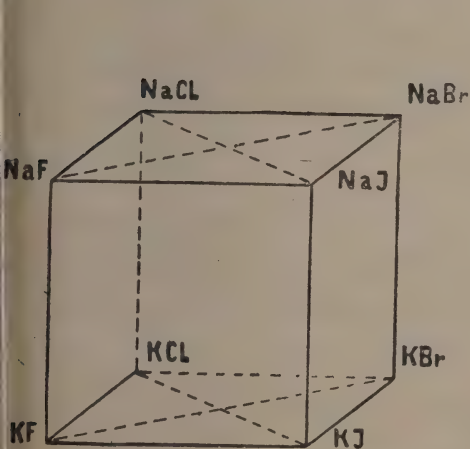


Рис. 4.

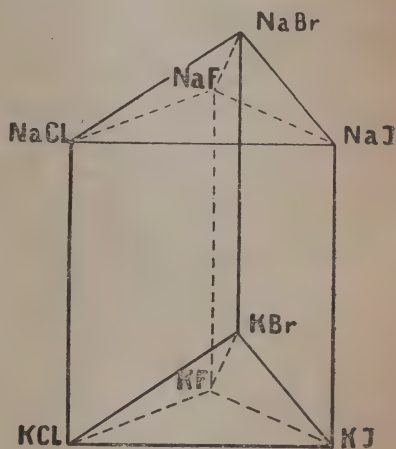


Рис. 5.

В виде грубой схемы мы можем себе представить 1-й случай или в виде куба (рис. 4) или, лучше, в виде призмы с внутренней осью (рис. 5).<sup>1</sup>

Рассмотрим элементы, составляющие этот комплекс:

8 унарных систем,

16 бинарных „

8 тройных „

2 четверных „

6 простых взаимных систем типа  $A, B \parallel X, Y$ ,

4 сложных „ „ „ „  $A, B \parallel X, Y, Z$

Последние на рис. 4 два раза взаимно перекрывают друг друга; на рис. 5 сложные взаимные системы образуют внутренние призмы, а четвертая  $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{Br}, \text{I}$  их охватывает.

При наличии трех катионов и трех анионов мы имеем девять солей.

<sup>1</sup> Последняя фигура представляет собой нормальную проекцию правильной четырехугольной призмы, изображающей систему, в одну из пограничных трехгранных (трехмерных) (см. В. П. Радищев, последующие статьи).



Элементарными системами являются:

- 9 унарных систем,  
 18 бинарных „  
 6 тройных „  
 0 четверных „  
 9 простых взаимных типа  $A, B \parallel X, Y$   
 6 сложных „ „  $A, B \parallel X, Y, Z$

Рассматривая взаимоотношение приведенных фигур состава с полноценным фигурами разных измерений, мы видим, что они являются сечениями через фигуру следующего измерения.

Так, квадрат состава простых взаимных систем типа  $A, B \parallel X, Y$  является сечением через тетраэдр, проведенный через середины четырех ребер тетраэдра.

Прямоугольная трехгранная призма состава сложных взаимных систем типа  $A, B \parallel X, Y, Z$  может быть выведена как сечение „пентатопы“ четвертого измерения изображающего пяттерную систему (Э. Йенеке<sup>1</sup>).

Обе фигуры состава сложных взаимных систем типа  $A, B \parallel X, Y, Z, V$  и  $A, B, C \parallel X, Y, Z$  могут быть выведены из „гексатопы“ изображающего шестерную систему (В. П. Радищев<sup>2</sup>).

Как уже указывалось выше, природа и практика заставляют нас исследовать еще более сложные взаимные системы.

В приводимой таблице впервые представлены соотношения в более сложных системах. Первая графа таблицы указывает порядок мерности диаграммы состава

Порядок мерности по составу	Число независимых компонентов	Число катионов и анионов или окислов	Комбинации. Общее число взаимных солей	Число комбинаций	Разница между комбинациями
1	2	3	4	5	6
0	1	2	—		
1	2	3	—	1	
2	3	4	4	1	
3	4	5	6	2	1
4	5	6	8, 9	2	2
5	6	7	10, 12	3	3, 1
6	7	8	12, 15, 16	3	4, 2
7	8	9	14, 18, 20	4	5, 3, 1
8	9	10	16, 21, 24, 25	4	6, 4, 2
9	10	11	18, 24, 28, 30	5	7, 5, 3, 1
10	11	12	20, 27, 32, 35, 36	5	8, 6, 4, 2
11	12	13	22, 30, 36, 40, 42	6	9, 7, 5, 3, 1
12	13	14	24, 33, 40, 45, 48, 49	6	10, 8, 6, 4, 2
13	14	15	26, 36, 44, 50, 54, 56	7	11, 9, 7, 5, 3, 1
14	15	16	28, 39, 48, 55, 60, 63, 64	7	12, 10, 8, 6, 4, 2
15	16	17	30, 42, 52, 60, 66, 70, 72	7	
15	15 + 1	15 + 2	$(15 \cdot 2); [15 \cdot 2 + (15 - 3)]$	$\frac{15}{2} = 7$	$(15 - 3), (15 - 5), (15 - 7)$ и т.
x	x + 1	x + 2	$2x; 3x - 3; 4x - 8; 5x - 15;$ $6x - 24$ т. е. $2x; 3x - 3; 4x - (3 + 5)$ $5x - (3 + 5 + 7)$ и т. д.	$\frac{x}{2}$	$x - 3, x - 5, x - 7, x - 9$ и т.

<sup>1</sup> I ä n e c k e, Sitz. Heidelberg Akad.

<sup>2</sup> В. П. Радищев, см. последующие статьи 15 (1930).

Вторая графа определяет число независимых компонентов. Число их превышает порядок мерности на одну единицу.

Третья графа указывает на число ионов. Это число превышает всегда на 2 порядок мерности по составу и на одну единицу число независимых компонентов.

Четвертая графа дает общее число взаимных солей, получающееся путем различного сочетания числа (катионов и анионов), причем число комбинаций указывается в пятой графе. Число комбинаций мы получаем путем деления числа, выражающего порядок мерности по составу, на два, отбрасывая остающуюся единицу в случае нечетности этого числа.

В шестой графе приводятся разницы в числе взаимных солей при различных комбинациях ионов. Мы видим, что при нечетной мерности по составу у нас имеется четный ряд убывающих разностей и обратно. Начальный член ряда составляется путем вычитания числа 3 из числа порядка мерности.

Все эти закономерности вытекают сами собой из таблицы.

Рассмотрим, например случай, когда мерность является 20-го порядка: число независимых компонентов составит 21, число ионов 22; число комбинаций 10, различающихся между собою согласно нечетному ряду 17, 15, 13, 11, 9, 7, 5, 3, 1.

Эти закономерности могут быть наглядно изображены графически, на чем мы однако, за недостатком места, не можем здесь останавливаться.

Основным затруднением для работы с многокомпонентными системами является трудность наглядных построений для изображения состава смесей и особенно диаграмм „состав—свойство“.

Для разрешения этих вопросов необходимо, чтобы мысль математиков была направлена в этом направлении, чтобы были возможно быстрее разработаны удобные и максимально наглядные методы изображения.

### Выводы

1. Рассмотрены основные направления работ лаборатории общей химии Академии наук в области обменного разложения в расплавах солей.
2. Рассмотрены кратко сложные взаимные системы из 5 ионов, образующих 6 солей, связанных уравнением реакции обмена.
3. Рассмотрены кратко сложные взаимные системы из 6 ионов, образующих 10 или 8 или 9 солей, связанных уравнением реакции обмена.
4. Выведена таблица общих закономерностей между порядком мерности взаимных систем по составу, числом независимых компонентов, числом ионов, числом и составом возможных комбинаций взаимных солей.
5. Обращается внимание геометров на необходимость разработать для физико-химического анализа графические наглядные методы построения сложных взаимных систем.

Поступило в Редакцию

25 июня 34 г.

## О ДИСПЕРСНОСТИ САЖИ

К. Э. Краузе, А. В. Памфилов, Е. Н. Рослякова

Лакокрасочная лаборатория Ивановского ХТИ

Если в случае грубодисперсных веществ задача определения размеров частиц разрешается относительно просто, то при определении высокодисперсных продуктов встречаются значительные трудности, которым, как нам кажется, не всегда уделяется достаточно внимания. Для определения степени дисперсности применяются чаще всего непосредственное микроскопическое определение и метод Стокса. Оба эти способа требуют распределения твердой фазы в какой-либо жидкой среде. Но эти последние обычно в большей или меньшей степени коагулируют твердую фазу и этим определяют характер получающейся суспензии, которая далеко может поэтому не отвечать первичным частицам, имевшимся в исходной раздробленной твердой фазе. С таким случаем наша лаборатория встречалась при исследовании свинцового глета и сурика, но оба эти объекта сравнительно грубодисперсны и их равномерно распределение удается относительно легко.<sup>1</sup> С гораздо более сложным вопросом этого рода нам пришлось встретиться при микрографическом исследовании сажи.

Сажа, производство которой за последнее время достигло весьма крупных размеров, представляет собою, в зависимости от способа получения, частицы размером, по литературным данным, от 0,25 до 10 микрон.<sup>2</sup> Но все наши попытки получить микроскопические препараты сажи, дающие представление о величине ее первичных частиц, кончались неудачей. В зависимости от выбранной жидкой фазы мы всегда получали только агрегаты больших или меньших размеров. В числе получавшихся нами препаратов имеются такие, сопоставление которых явно не соответствует действительности. Например, так называемая сажа „торфель“, представляющая собой механически измельченный сравнительно крупнодисперсный торфяной полукокс,<sup>3</sup> может дать под микроскопом представление о его более высокой степени дисперсности, чем много более дисперсная газовая сажа. Причина этого заключается в меньшей склонности к коагуляции более грубодисперсной фазы. Между тем вопрос о микрографической характеристике сажи имеет практическое значение. Различие с точки зрения, например, резиновой промышленности отдельных сортов сажи, скажем, газовой и пламенной, достаточно хорошо известно, и преимуществу первой обычно относятся за счет ее большой дисперсности. Однако микрографическая картина такой прямой соответствующей характеристики не дает.

Просмотр доступных нам имеющихся в литературе микрофотографий<sup>4</sup> показывает, что и другие авторы встречались с такими же затруднениями, так как

<sup>1</sup> К. Э. Краузе и Е. Н. Рослякова, *Farben Ztg.* 38, 292 (1932); *Ж. О. Х.* 5, 100 (1935)

<sup>2</sup> H. Wagner, *Die Körperfarben*. Stuttgart (1928), стр. 241.

<sup>3</sup> Характеристику „торфеля“ как пигмента см. А. В. Памфилов, *Труды Иван. ХТИ* вып. 1, 158 (1935).

<sup>4</sup> Например, M. Toch, *The Chemistry and Technology of Paints*. 3 ed. New-York (1925) микрофото 43—54, стр. 97—106; R. O. Neal и G. St. J. Perrot, *Carbon Black*. Bureau Mines. Bull. № 192. Washington (1922), микрофото 11—14.



лучших случаях на этих микрофотографиях можно встретить лишь очень мелкие, равномерно распределенные агрегаты. Для микрофотографирования сажа чаще всего распределялась в олифе, льняном масле и канадском бальзаме. При определении величины частиц сажи методом Стокса пользуются, между прочим, щелочным раствором танина, как хорошо распределяющей сажу средой. Но в этой среде микроскоп обнаруживает особенно большие агрегаты.

Обычно практикуемый метод равномерного распределения объекта путем механического растирания в вязкой среде может иметь относительный успех в случае применения застывающей среды вроде канадского бальзама, глицерин-желатина и др. В случае же применения олифы механически равномерно распределенная сажа снова агрегирует, образуя через некоторое время хлопья первоначальных в данной среде размеров.

С целью нахождения среды, не коагулирующей сажи, и дающей возможность наблюдать ее первичные частицы, нами был испробован ряд органических растворов: керосин, бензол, толуол, ксилол, этиловый и изоамиловый, спирты, глицерин, этон, ацетофенон, нитробензол, анилин, уксусная кислота, олеиновая кислота. Они испытывались на двух образцах газовой сажи: „арроу-блек“ и американской известной марки и на „торфеле“. Из всех названных жидкостей резко выделился образец технического нитробензола, содержащий свободную азотную кислоту, который дал с газовыми сажами высокодисперсные стабильные суспензии. Суспензии сажи „арроу-блек“ в этом нитробензоле, профильтрованная через стеклянный фильтрotta  $> 7$ , сохраняется, не коагулируя, неопределенно долгое время. Такая суспензия допускает разбавление бензолом в объемном отношении 2:5. При большем разбавлении бензолом получается полное осаждение сажи с обесцвечиванием раствора. После того как при стоянии бензол испарится, осадок сажи самопроизвольно распределяется в нитробензоле, образуя снова суспензию.

Торфель быстро самопроизвольно распределяется в капле нитробензола. Для газовой сажи можно под микроскопом наблюдать сравнительно быстрое распадение агрегатов.

### Опыты с нитробензолом

Технический нитробензол, промытый раствором соды, обезвоживался настаиванием с фосфорным ангидридом, причем выделились бурые хлопьевидные продукты, затем перегонялся. Три отобранные фракции с т. кип. 206—207°, 207—208°, 208—209° оказались совершенно лишенными диспергирующих свойств исходного продукта. Наиболее вероятной примесью, обуславливающей его диспергирующее действие, оказалась азотная кислота. И действительно, ее незначительная прибавка возвращает перегнанному нитробензолу первоначальные свойства. Менее действенным оказалось прибавление соляной и уксусной кислот.

Для определения оптимального количества азотной кислоты был приготовлен насыщенный раствор ее в нитробензоле. Этот раствор 2,96 нормален по кислоте. Затем последовательного разбавления нитробензола были приготовлены 8 растворов различной кислотности: 1) 0,99 н., 2) 0,33 н., 3) 0,11 н., 4) 0,036 н., 5) 0,012 н., 6) 0,004 н., 7) 0,0013 н., 8) 0,00044 н. Коагулирующими сажу оказались растворы 1, 6, 7, 8, диспергирующими — 2—5. Таким образом диспергирующая способность имеет интервал от 0,33 до 0,012 н. Это иллюстрируется рис. 1, где в правых пробирках суспензирована „арроу-блек“, а в левых — второй образец газовой сажи. Нумерация пробирок соответствует нумерации растворов нитробензола.

Эта же картина наблюдается и под микроскопом. Более узкий интервал диспергирующей кислотности дает капиллярный метод по виду капель, получаемых на фильтровальной бумаге от капель суспензии сажи. Здесь оптимум дают растворы 3 и 4. Из 2 дает эти пятна, полученные с суспензией „арроу-блек“ на беззольном фильтре. Более узким оказался интервал при фильтровании суспензии сажи через сравнительно крупно пористый шоттовский фильтр  $> 4$ . Оптимальная концентрация азотной

кислоты была найдена между растворами 2 и 3. Точнее эта концентрация не определялась, тем более что неочищенный нитробензол, отвечающий по своей кислотности раствору № 3, давал более стабильную и легко фильтрующуюся суспензию

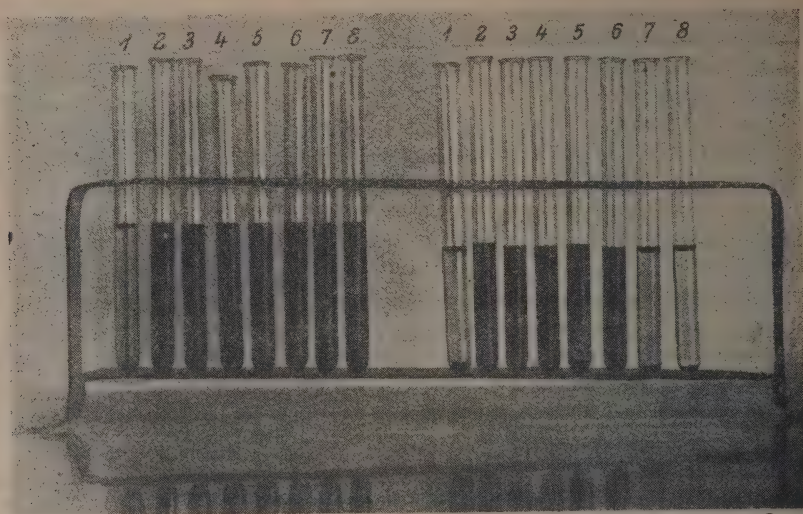


Рис. 1.

а на фильтровальной бумаге несколько иного вида более расплывчатые пятна. Очевидно, что в нем имелась еще какая-то полезная примесь. Определение знака заряда суспензии в электрофоретической камере показало, что сажа в нитробензоле заряжена положительно.

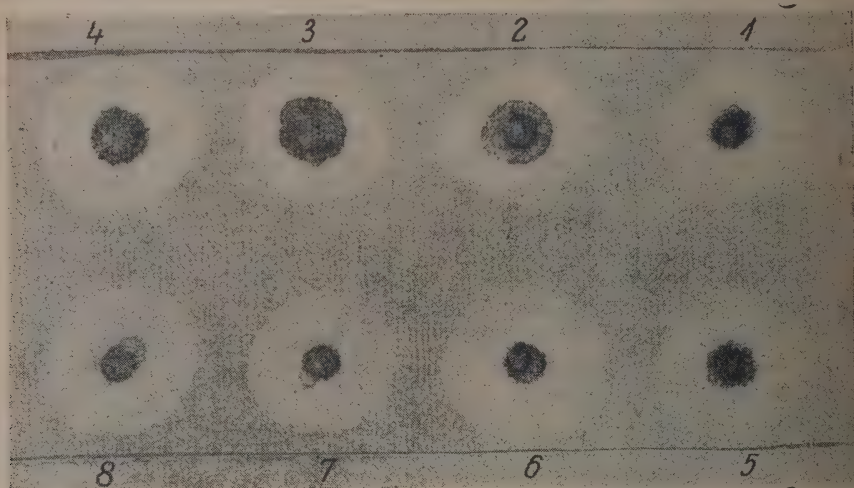


Рис. 2.

От растворения азотной кислоты в нитробензоле поверхностное натяжение следнего заметно не изменяется, при определении его методом с пузырьком воздуха.

Суспензия сажи в нитробензоле, даже прошедшая через фильтр Шотта под микроскопом (масляная имерсия  $\frac{1}{16}$ "') оказывается состоящей как из неувидимых глазом мельчайших частиц, так и из ясно различимых. Эта раз-



величине частиц говорит за то, что в данной стабильной суспензии мы имеем дело с агрегатами и что действительная величина первичных частиц вероятно ультрамикроскопического характера.

### Другие распределители

Ряд испробованных нами органических жидкостей оказался плохо диспергирующим. Толуол и ксилол после встряхивания с кислотами соляной и уксусной не были более активными. Из всех исследованных жидкостей нитробензол имеет наи-

### Опыты распределения сажи

Среды	Сорт сажи	Американская газовая	„Арроу-блек“	Бегрова	ГЭТ № 3	Вологодская	„Торфель“
Нитробензол сырой (не перегнанный)		3	3	2	2	2	1
Нитробензол х. ч.		0	0	0			
Нитробензол х. ч., подкисленный азотной кислотой		3 <sup>1</sup>	3 <sup>1</sup>	2	0	2	1
Нитробензол х. ч. + нитроклетчатка		3	3	2	2	2	1
Раствор шеллака в буре		1	1	0	0	0	1
Раствор шеллака нейтрализов.		1 лучше, чем № 5	1 лучше, чем № 5	0	0	0	1
Льняное масло сырое		1	0	2 лучше, чем № 1	2	0	1
Олифа льняная образец № 1		1	0	2	2	0	1
Олифа образец № 2		0	0	2 хуже, чем № 8		0	1
Льняное масло оксидированное: № 2, № 4 и № 6		1	№ 2—0 № 6—1 № 4—среднее	2	2	0	1
Анилин		0	0	0	0	0	1
Олифа + канифоль		1	0	2	2	0	1
Пара-нитроанилин		0	0	0	0	0	1
Раствор таннина конц.		0	0	0	0	0	1
Раствор таннина 0,50% в 0,1 н. NaOH		0	0	0	0	0	1 хуже
Глицерин + гумми-арабик		1	1	2	2	как „торфель“	1
Канадский бальзам		1	1	2 как в № 1	2 как в № 1	0	1
Даммаровый лак		0	0	2	2	0	1
Олеиновая кислота		0	0	0	0	0	1
Спиртовой раствор мыла		0	0	0	0	0	1
Спиртовой раствор щелочи		0	0	0	0	0	1
Изоамиловый спирт		0	0	0	0	0	1, но плохо
Ксилол + льняное масло		0	0	0	0	0	1

Примечания. Сажи вологодская, Бегрова и ГЭТ ни в одной из указанных сред распределить вполне не удалось. 0 в соответствующих графах показывает, что в данной среде сажа не распределяется совсем; 1 отвечает характерному для сажи „торфель“ равномерному распределению в виде крупных частиц; 2 означает, что достигается лучшее распределение, т. е., хотя сажа и остается в агрегатированном состоянии, но картина под микроскопом однородная и распределение довольно мелкое; 3 отмечает наиболее мелкодисперсное распределение.



больший дипольный момент, равный  $3,9 \cdot 10^{-18}$ .<sup>1</sup> Прибавление к нему твердых веществ с большим дипольным моментом, как пара-нитроанилин ( $\mu = 7,1 \cdot 10^{-18}$ ) дает ясно отрицательные результаты. Также отрицательные результаты получаются прибавления этих веществ или нитробензола к другим растворителям. Такой результат получался от прибавления веществ, понижающих поверхностное натяжение: олеиновой кислоты и спиртового раствора мыла (мыльный спирт).

Как видно из приводимой таблицы, другие сорта сажи распределялись хуже газовых. Для проверки предположения, не зависят ли свойства сажи от адсорбиро-

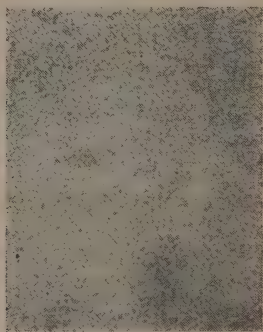


Рис. 3.  
Ув. 500.



Рис. 4.  
Ув. 500.



Рис. 5.  
Ув. 500.



Рис. 6.  
Ув. 500.

ванных летучих веществ, сажа Бегрова, американская и ГЭТ нагревались при уменьшенном давлении в кварцевой пробирке сперва 2 часа при  $100^\circ$ , затем  $1-1\frac{1}{2}$  часа при  $400^\circ$ . Свойства сажи после такой обработки заметно не изменились. Прокаливание сажи на воздухе в закрытом тигле также не изменило ее свойства в отношении к различным средам. „Арроу-блек“ и бегровская сажа стали хуже распределяться как в нитробензоле, так и в канадском бальзаме и гумми-арабики с глицерином.

Водные растворы кислот и едкого натра коагулируют сажу так же, как и спиртовой раствор едкого натра. Раствор 1 г буры и 3 г шеллака в  $25 \text{ см}^3$  воды дает, как видно из таблицы, частично положительные результаты. Этот раствор имеет кислую реакцию по фенолфталеину, после нейтрализации он дает несколько

<sup>1</sup> П. Дебай. Полярные молекулы. ГНТИ (1931), стр. 235.

ние результаты. Применяемый в микроскопии раствор гумми-арабика и глицерина, хорошо распределяет некоторые сорта сажи и по своей вязкости, препятствующей броуновскому движению, пригоден для микрофотографирования. Нитро-ол, еще лучше диспергирующий сажу, становится достаточно вязким, если в нем растворить до 10% нитроклетчатки подогреванием до 80°. Такой раствор превращается в студень.

Следует иметь в виду, что довольно заметным образом могут сказаться и индивидуальные, не вполне ясные особенности среды одного и того же типа. Так, сорта олифы, весьма близкие по аналитическим константам, дали заметно разное распределение для газовой американской сажи (рис. 3 и 4, увел. 500 как и предыдущих случаях). В одном образце распределение почти такое же, как в нитро-оле, между тем как в другом сажу коагулирует хлопьями. Другие сорта сажи на двух образцах олифы распределялись то одинаково, то различно. Для примера можно привести микрофото вологодской кустарной сажи (рис. 5 и 6), где один и тот же образец сажи распределен в двух, указанных выше, препаратах. Льняное масло различной степени окисливания дает разные распределения различных сортов сажи. В общем можно сказать, что в более окисленном масле дисперсности сажи выше.

Прибавление к олифе других веществ не дало определенных результатов. Приемное в типографской и литографской практике добавление скипидара (мы брали той русской) и олеиновой кислоты дало скорее отрицательные результаты, а также отрицательные результаты получились от прибавления нитробензола, ина и т. п.

### Выводы

Ни в одной из изученных сред сажу не диспергирована до первичных частиц, дисперсности в каждой из них индивидуально различна. Нет даже строгого параллелизма между влияниями различных сред на различные сорта сажи.

Аналогично и применение метода Стокса, предполагающего произвольно взятую жидкую среду, не может дать для сажи достаточной характеристики и иметь общее значение.

Поэтому уместно поставить вопрос: имеет ли вообще практический смысл характеризовать микрографически сажу в той или иной среде, не имея для этого каких-либо специальных оснований.

Поступило в Редакцию  
30 июня 1934 г.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА И БУТИЛЕНА В НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ $-20$ ДО $+40^{\circ}$ , И ДАВЛЕНИЯХ НИЖЕ ОДНОЙ АТМОСФЕРЫ

Сообщение 5

В. А. Киреев, С. И. Каплан и М. А. Романчук

По предварительным определениям растворимости этилена, пропилена и бутылена в различных минеральных маслах, проведенным нами менее точным методом было найдено, что наилучшими из испытанных нами растворителей для данных газов являются ксилол, крекинговый бензин и керосин. В данной же работе более точным методом была определена растворимость индивидуальных этилена, пропилена и бутылена в указанных растворителях при  $-21^{\circ}$ ,  $-10^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $40^{\circ}$  и в дихлорэтане и некоторых других растворителях при  $0^{\circ}$ , при давлении от 50 до 760 мм.

В литературе данные по растворимости этилена и пропилена в растворителях, особенно употреблявшимся нами, приводятся лишь в работах Gnięwosz и Walfisz, MacDaniel<sup>2</sup> и Frolich, Tauch, Hogan при Peer.<sup>3</sup> Первые же определяли растворимость этилена в русской нефти при 10 и  $20^{\circ}$  и атмосферном давлении. Последние определяли растворимость этилена, пропилена и некоторых других промышленных газов в газовой тяжелой нефти и других растворителях, при давлениях до 60 атм. при комнатной температуре. Полученные этими авторами результаты показали, что если газ не образует химического соединения с растворителями, то он следует закону Генри в широком интервале давлений в пределах ошибки, допускаемой в технических расчетах. MacDaniel определял растворимость этилена в гексане при 22, 35 и  $45^{\circ}$  и в гептане при 22,4, 35 и  $39^{\circ}$  при атмосферном давлении.

Что же касается растворимости бутылена, то единственными данными для которых были нами найдены,<sup>4</sup> является растворимость его в этиловом спирте при  $19^{\circ}$ .

## Методика определений

**Прибор.** Применявшийся нами метод экспериментального определения растворимости этих газов в различных жидкостях основан на измерении объема выделяющегося из предварительно насыщенного им растворителя, при постепенном понижении давления над раствором при постоянной температуре.

Определения производились нами на приборе, схематически представленном на рис. 1. Абсорбционный сосудик А имел внутренний диаметр 2,5 см, длину 10 см и емкость приблизительно 100 см<sup>3</sup>. В дно его был впаян стеклянный фильтр, через который производилось насыщение растворителя газом. Сосудик был снабжен электромагнитной мешалкой и присоединялся к прибору через шлиф с ртутным затвором. Во время опыта сосудик помещался в термостате; для температур  $20^{\circ}$  и  $40^{\circ}$  употреблялся водяной термостат, в котором температура поддерживалась

<sup>1</sup> Gnięwosz и Walfisz, Z. phys. Ch. 1, 70 (1887).

<sup>2</sup> MacDaniel, J. Phys. Chem. 15. 587 (1911).

<sup>3</sup> Per K. Frolich, E. I. Tanch, I. J. Hogan и A. A. Peer, Ind. Engin. Chem. 45. 548—50 (1931).

<sup>4</sup> Elektrician Sporry, Thesis Zurich 1922.



точностью  $\pm 0,1^\circ$ ; для  $0^\circ$  ( $\pm 0,01$ ) мы пользовались смесью льда с дистиллированной водой и для низких температур смесью ацетона с уголекислотой. В последнем случае температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,2^\circ$ .

Газовая бюретка *В* на  $100 \text{ см}^3$  помещалась в водяную рубашку и была снабжена компенсатором *М* для приведения объема газа к нормальным условиям. Манометр *Б* был обычный, ртутный открытый на атмосферу, с проверенной шкалой. Весь прибор был спаян и не содержал каучуковых соединений. Калибрование газовой бюретки производилось взвешиванием воды, выливаемой через каждые  $10 \text{ см}^3$ . Компенсатор устанавливался обычным способом.

Объем всей системы (абсорбционного сосуда *А*, змеевика *К* и соединительных трубок от манометра до газовой бюретки) был определен по изменению объема выходящего в системе воздуха при изменении давления.

Измерения. В соответствии с большей разницей в растворимости этилена, пропана и бутилена, для разных газов брались различные объемы раствора — соответственно 20, 10 и  $5 \text{ см}^3$ . Перед каждым измерением абсорбционный сосуд промывался этиловым спиртом и тщательно высушивался. В начале каждого опыта проводилось насыщение растворителя входящим током чистого газа, чем достигалось также вымывание воздуха из прибора. Этот метод был удобен также тем, что он позволял уменьшить влияние малорастворимых примесей в газах. Газ пропускался в растворитель до насыщения его при заданном давлении. Степень насыщения определялась по постоянству давления в системе при открытых кранах и работе мешалки. После того, как произошло насыщение газом растворителя, давление в системе понижалось опусканием уравнительной груши, при закрытом винтовом зажиме *Д* и кранах *Е* и *Ж*. В этом некоторое количество газа перешло в бюретку. Объем газа, отобранного из системы в бюретку, определялся

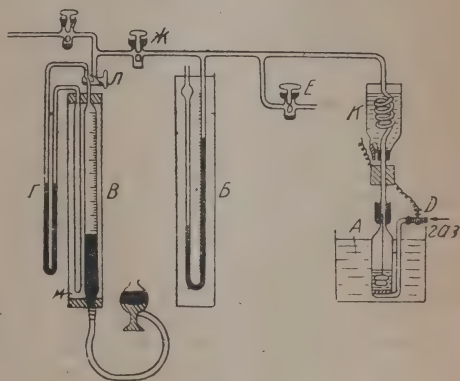


Рис. 1. Схема прибора.

после приведения его к нормальным условиям с помощью компенсатора. Затем, при открытых кранах *Л* и *Ж*, при перемешивании раствора в течение 15—30 мин., устанавливалось равновесие, после чего производился отсчет давления по манометру. Подобные отборы газа проводились до тех пор, пока остаточное давление в системе достигало 50—100 мм. Общий объем газа, поглощенного при первоначальном насыщении растворителя при атм. давлении, определялся экстраполированием полученных величин по прямой до нулевого давления. Из полученных величин определялись объемы газа, оставшегося в растворителе при различных давлениях во время опыта, т. е. его растворимость при этих давлениях.

При работе с легколетучими растворителями, во избежание уноса паров при отборе газа, змеевик охлаждался до  $-20^\circ$ . При этом газ из системы отбирался очень медленно, с той целью, чтобы пары растворителя, увлекаемые газом, успели конденсироваться. При расчетах вносилась поправка на упругость пара растворителя при соответствующих температурах, для чего мы пользовались данными физико-химических таблиц Ландольта или величинами, полученными расчетным путем.

### Характеристика продуктов

Газы, полученные каталитической дегидратацией соответствующих спиртов, имеют следующие характеристики:

этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	в ср. был	98%
пропилен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	" "	96%
изо-бутилен $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	" "	94%

т. кип. от  $-6,4$  до  $-5,6^\circ$  при 745 мм Hg.

Применявшиеся нами растворители имели следующие свойства:

Ксилол — уд. вес  $d_4^{20}$  0,8557 и т. кип.  $137-139,5^\circ$  при 750 мм.

Керосин из бакинской нефти — уд. вес  $d_4^{20}$  0,834, перегонялся в пределах  $140-170^\circ$  при 737 мм.

Крэкингový бензин завода „Нефтегаз“ содержал 30% непредельных, перегонялся в пределах  $61,8-200^\circ$  при 750 мм.

Дихлорэтан — т. кип.  $83,5^\circ$ ,  $d_4^{20}$  1,2508.

Головка бензольной фракции завода „Нефтегаз“ — перегонялась в пределах  $50-70^\circ$ , большая часть перегонялась при  $60-70^\circ$ .

Тяжелый сольвент завода „Нефтегаз“ перегонялся в пределах  $150-250^\circ$ . Он содержал примерно поровну олефинов, ароматических углеводородов и нафтен.

### Результаты определений

Непосредственные результаты определений для некоторых из измеренных систем представлены в графической форме на рис. 2, 3 и 4. На оси ординат отложена

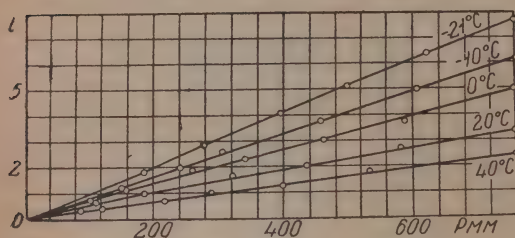


Рис. 2. Растворимость (l) этилена в керосине, выраженная в объемах газа (приведенных к нормальным условиям) на один объем растворителя.

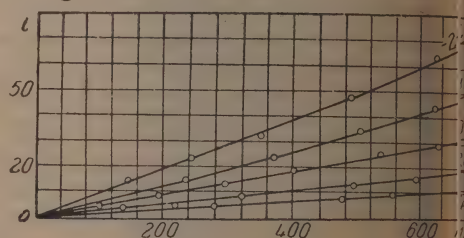


Рис. 3. Растворимость (l) пропилена в керосине, выраженная в объемах газа (приведенных к нормальным условиям) на один объем растворителя.

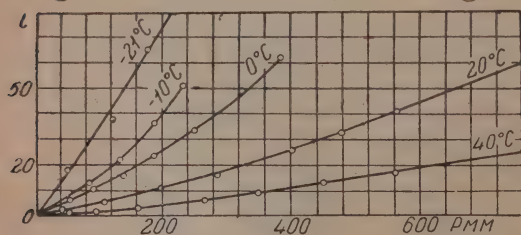


Рис. 4. Растворимость бутилена в керосине, выраженная в объемах газа (приведенных к нормальным условиям) на один объем растворителя.

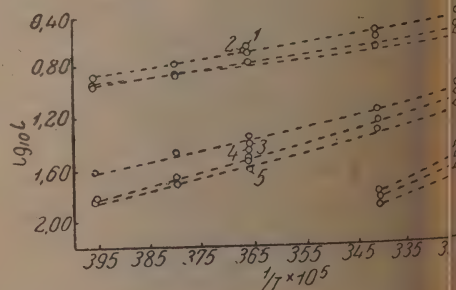


Рис. 5. Зависимость растворимости от температуры.

величины растворимости, выраженные в приведенных к нормальным условиям объемах газа, растворенного в одном объеме растворителя, на оси абсцисс — давления в мм.

Как видно из рисунков, некоторые из измеренных систем не подчиняются строго закону Генри, и растворимость не является для них линейной функцией давления. Значительное отклонение от прямой имеет место для бутилена, причем чем ниже температура, тем, в общем, больше кривизна соответствующей изотермы растворимости. Что касается этилена и пропилена, то для них в пределах опыта растворимость следует закону Генри.



ТАБЛИЦА 1

Растворимость этилена, выраженная в объемах газа (приведенных к нормальным условиям) на 1 объем растворителя

Давл. газа в мм	Керосин					Ксилол				
	-21°	-10°	0°	+20°	+40°	-21°	-10°	0°	+20°	+40°
760	7,65	6,15	4,90	3,32	2,35	9,10	7,50	5,95	3,80	3,03
700	7,10	5,65	4,50	3,10	2,20	8,45	6,90	5,50	3,50	2,80
600	6,10	4,90	3,85	2,70	1,95	7,35	5,95	4,80	3,0	2,60
500	5,10	4,10	3,25	2,30	1,65	6,15	5,00	4,10	2,50	2,25
400	4,10	3,25	2,65	1,95	1,30	5,00	4,10	3,40	1,95	1,75
300	3,05	2,40	2,05	1,55	0,95	3,82	3,25	2,30	1,45	1,0
200	2,00	1,60	1,40	1,10	0,65	2,60	2,40	1,80	0,90	0,85
100	1,00	0,80	0,70	0,55	0,35	1,35	1,20	0,90	0,45	0,40
50	—	—	—	—	—	0,85	0,70	0,55	0,30	0,25

Давл. газа в мм	Крекинговый бензин					Дихлорэтан	Головка бенз. фр.
	-21°	-10°	0°	20°	40°	0°	0°
760	9,05	7,40	6,40	4,60	3,60	4,50	4,80
700	8,45	6,95	5,95	4,50	3,40	4,15	4,45
600	7,45	6,25	5,0	4,20	3,05	3,55	3,85
500	6,30	5,25	4,55	3,70	2,70	3,00	3,25
400	5,15	4,30	3,80	3,05	2,30	2,40	2,60
300	3,95	3,30	2,95	2,30	1,80	1,80	1,90
200	2,75	2,20	1,95	1,50	1,30	1,15	1,25
100	1,35	1,10	0,95	0,75	0,65	0,55	0,60
50	—	—	—	—	—	0,25	0,30

ТАБЛИЦА 2

Растворимость пропилена, выраженная в объемах газа (приведенных к нормальным условиям) на 1 объем растворителя

Давл. в мм	Керосин					Ксилол				
	-21°	-10°	0°	20°	40°	-20°	-10°	0°	20°	40°
760	76,1	33,0	23,0	13,8	8,5	76,0	53,4	34,2	20,0	12,6
700	42,1	30,5	21,0	12,0	7,8	69,9	48,5	31,8	18,4	11,6
600	35,0	26,0	18,0	10,3	6,5	59,4	40,5	27,8	15,8	10,0
500	27,5	21,5	15,0	8,5	5,5	48,0	33,2	23,5	13,2	7,9
400	21,0	17,0	12,0	7,0	4,5	37,9	26,0	18,8	10,8	6,4
300	15,5	13,0	9,0	5,0	3,0	28,4	19,1	14,0	8,0	5,0
200	10,5	8,5	6,0	3,0	2,0	19,1	13,0	9,4	5,4	3,2
100	5,5	4,5	3,0	1,8	1,0	9,7	6,5	5,0	3,0	1,6
50	3,0	2,5	2,0	1,0	0,8	4,8	3,2	2,4	1,4	0,8

Давл. в мм	Крекинговый бензин					Дихлорэтан	Головка бенз. фр	Тяжел. сольв.
	-21°	-10°	0°	20°	40°	0°	0°	0°
760	72,8	47,4	33,8	17,2	10,0	25,2	40,4	28,2
700	67,5	44,0	31,3	16,0	9,0	23,2	38,0	25,7
600	58,0	38,5	26,5	14,0	7,5	20,2	33,6	21,6
500	48,0	32,5	22,5	12,0	6,0	17,3	29,4	17,4
400	38,0	26,0	18,0	10,0	5,0	14,1	24,4	13,3
300	28,0	19,0	14,0	8,0	4,0	10,6	19,0	9,4
200	19,0	13,0	9,0	5,0	2,0	7,1	13,0	7,8
100	10,0	7,0	4,5	3,0	0,9	3,6	7,2	2,8
50	5,0	4,0	2,5	1,5	0,2	2,8	3,6	1,4



ТАБЛИЦА 3

Растворимость  $\gamma$ -бутилена, выраженная в объемах газа (приведенных к нормальным условиям) на 1 объем растворителя

Давл. в мм	Керосин					Ксилол				
	-21°	-10°	0°	20°	40°	-21°	-10°	0°	20°	40°
760	—	—	—	58,5	24,0	—	—	—	75,0	39,0
700	—	—	—	56,0	22,0	—	—	—	70,5	36,0
600	—	—	—	44,0	19,0	—	—	—	58,5	30,5
500	—	—	—	35,0	15,0	—	—	—	47,0	24,5
400	—	—	—	25,5	11,5	—	—	—	35,0	18,5
300	—	—	42,5	18,0	8,0	—	—	65,5	23,0	13,5
200	73,5	39,0	25,5	11,5	4,3	—	55,0	38,0	14,0	9,0
150	54,5	25,5	18,0	8,5	3,0	74,0	38,5	27,5	11,0	6,0
100	36,0	15,5	11,5	6,0	2,0	44,0	34,0	17,5	7,0	4,5
50	17,5	7,5	5,5	3,0	1,0	20,0	12,0	8,6	3,0	2,0

Давл. в мм	Крекингový бензин					Дихлор-этан	Головка бенз. фр.	Тяжел. сольв.
	-21°	-10°	0°	20°	40°	0°	0°	0°
760	—	—	—	61,0	31,0	—	—	—
700	—	—	—	56,0	28,5	—	—	—
600	—	—	—	48,5	24,0	—	—	—
500	—	—	—	39,0	20,0	—	—	—
400	—	—	—	29,0	16,0	—	—	—
360	—	—	55,0	20,0	12,0	50	—	—
250	—	—	42,5	15,5	10,0	37,0	38,0	44,0
200	—	52,0	32,5	11,5	8,0	24,0	28,0	33,0
150	61,5	35,0	24,0	8,0	6,0	18,0	19,0	24,0
100	46,0	21,5	15,5	5,0	4,0	12,0	12,0	16,0
50	16,0	9,5	7,5	2,0	2,0	6,0	6,0	8,0

ТАБЛИЦА 4

Растворимость этилена и пропилена в различных растворителях при 0° и 760 мм

Растворитель	Объем газа, привед. к 0° и 760 мм на 1 объем растворителя		Отношение растворим. пропилена к этилену
	этилен	пропилен	
Ксилол . . . . .	5,95	34,2	5,75
Крекингový бензин . . . . .	6,4	33,8	5,28
Керосин . . . . .	4,9	23,0	4,70
Дихлорэтан . . . . .	4,5	28,0	6,35
Головка бензол. фракции . . . . .	4,7	42,2	8,98
Тяжелый сольвент . . . . .	—	25,6	—

ТАБЛИЦА 5

растворимость этилена, пропилена и  $\gamma$ -бутилена в различных растворителях при  $0^\circ$  и 250 мм

Растворимость	Объем газа, приведен. к $0^\circ$ и 760 мм на 1 объем растворителя			Отношение растворимостей	
	этилен	пропилен	$\gamma$ -бутилен	пропил. к этил.	бутилен. к этил.
скинотол . . . . .	2,10	11,7	50,0	5,56	23,8
крэкинговый бензин . . . . .	2,45	11,5	42,5	4,69	17,3
керосин . . . . .	1,70	7,2	33,5	4,24	19,7
дихлорэтан . . . . .	1,50	8,8	37,0	5,87	24,6
головка бензольной фракции . . . . .	1,60	15,8	38,0	9,81	23,8
тяжелый сольвент . . . . .	—	8,3	44,0	—	—

Полностью результаты произведенных определений приводятся в таблицах 1—3 в интерполированном для круглых величин давления виде. В них даются объемы газов, растворенные в одном объеме растворителя при температурах от  $-21^\circ$  до  $-40^\circ$  и при давлениях от 50 до 750 мм Hg. Для более удобного сравнения различных растворителей часть из этих данных представлена в табл. 4 и 5. В первой из них приводится растворимость этилена и пропилена в различных растворителях при  $0^\circ$  и 760 мм давления, во второй — растворимость в них же этилена, пропилена и  $\gamma$ -бутилена при  $0^\circ$  и 250 мм давления. Из этих данных видно, что наилучшими из исследованных растворителей для  $\gamma$ -бутилена является скинотол, для пропилена — головка бензольной фракции и для этилена — крэкинговый бензин.

Для определения степени сходимости полученных результатов в отношении растворимости, относящихся к различным температурам, а также для определения температурного коэффициента растворимости и интерполирования на другие температуры может служить рис. 5, в котором приведены величины растворимости ( $I$ ) этилена, пропилена и  $\gamma$ -бутилена во всех применявшихся в работе растворителях при всех измеренных температурах при атмосферном давлении, причем на оси ординат отложены  $\lg I$ , а на оси абсцисс обратная температура  $1/T$ .

При проведении настоящей работы весьма ценную помощь оказала лаборантка нашей лаборатории Е. Е. Белозерова.

### Заключение

В настоящей работе приведены результаты определения растворимости этилена, пропилена и  $\gamma$ -бутилена в скинотол, крэкинговом бензине, керосине, дихлорэтано, головке бензольной фракции и тяжелом сольвенте, при давлениях от 50 до 760 мм, и температурах для первых трех растворителей —  $-21^\circ$ ,  $-10^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$  и для остальных при  $0^\circ$ .

Поступило в Редакцию  
30 июня 1934 г.

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРО  
НАФТАЛИНОВ

Б. П. Федоров и А. А. Спрысков

Лаборатория красящих веществ Ивановского ХТИ

Перед нами стояла задача разработать метод количественного определения  $\alpha$ -нитронафталина в смеси с  $\beta$ -нитронафталином и динитронафталинами, и в связи с этим мы испытали некоторые уже описанные в литературе цветные реакции производных нитронафталина, а также обнаружили несколько новых.

Мы воспользовались цветными реакциями нитронафталинов в растворе концентрированной серной кислоты и разработали метод спектрофотометрического определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронафталинов в их смеси. До сих пор не существовало способа определения относительных количеств этих изомеров при их совместном присутствии, кроме термического анализа, разработанного авторами <sup>1</sup> почти одновременно с этой работой.

Яновский <sup>2</sup>, описывая цветные реакции динитросоединений, указывает, что 1,5-динитронафталин в ацетоновом растворе при прибавлении по каплям 10% водной едкой щелочи дает красное окрашивание. В тех же условиях  $\alpha$ -нитронафталин не дает окраски.

Луи Девернь (Louis Desvergues) <sup>3</sup> описал большое число цветных реакций нитросоединений с щелочами и нашел, что  $\alpha$ -нитронафталин и 1,5-динитронафталин не дают окрашивания со щелочью в ацетоновом растворе, а 1,8-динитронафталин дает красноватое желтое.

При повторении этих опытов мы нашли, что  $\alpha$ -нитронафталин дает красное окрашивание,  $\beta$ -нитронафталин — светложелтое окрашивание, 1,8-динитронафталин — красное и 1,5-динитронафталин — оранжевое.

Луи Девернь, а отчасти и Яновский не наблюдали этих окрасок, по видимому потому, что окрашивание начинает появляться не сразу, а через 15—20 мин. достигая полной силы через 3—5 часов. Растворы приготавливаются путем внесения навески 0,02 г нитропродукта в колбу на 100 см<sup>3</sup>, которая заливается на  $\frac{3}{4}$  ацетоном и прибавляется 0,5 см<sup>3</sup> 5% раствора КОН в абсолютном алкоголе. При этом происходит небольшое помутнение, которое потом исчезает.

В образовании окрашенного соединения с ацетоном принимают участие 2 молекулы щелочи. Если к ацетоновому раствору 0,2 г  $\alpha$ -нитронафталина прибавить не 0,5 см<sup>3</sup> 5% раствора КОН, а только 0,2 см<sup>3</sup>, то окрашивание даже по прошествии суток остается лишь розовое и только после прибавления еще 0,2 см<sup>3</sup> раствор становится красным (эквивалентное количество КОН, соответствующее 0,02 г нитронафталина, содержится в 0,16 см<sup>3</sup> 5% раствора). При нагревании окрашивание появляется значительно скорее, чем на холоду; так, при 50° раствор интенсивно окрашивается уже в течение 10 минут.

Светопоглощение ацетоновыми растворами мононитронафталинов было измерено спектрофотометром системы König-Martens'a фирмы Hantsch & Schmidt. Источником света служила электрическая лампа на 300 W, помещенная в фонарь с белыми внутренними стенками за матовым стеклом.

Спектрофотометр калибровался по линиям калия, натрия, лития, цезия, рубидия и стронция. Так как разбавленные растворы относительно сильнее изменяются от



действия света, то для измерений светопоглощения в спектрофотометре мы брали 5 г нитронафталлина на мерную колбочку емкостью 25 см<sup>3</sup> и 1 см<sup>3</sup> 50% раствора в абс. спирте. Измерения производились через 24 часа после приготовления растворов, так как окрашивание, о чем уже упоминалось, возникает не сразу, достигает полной силы лишь через несколько часов, и кроме того при более концентрированных растворах образующаяся первоначально муть значительно дольше исчезает.

Промеры делались на участке спектра от 720 до 560—500 мμ через каждые 10 мμ. Коэффициент затухания определялся по формуле

$$\epsilon = \frac{2(\lg \alpha_0 - \lg \alpha_1)}{d},$$

d — толщина слоя раствора = 1,52 см,  $\alpha_0$  — угол на лимбе для чистого раствора,  $\alpha_1$  — угол на лимбе для раствора.

Кривая поглощения  $\alpha$ -нитронафталлина изображена на рис. 1 сплошной линией,  $\beta$ -нитронафталлина — пунктирной. Во время измерения кривой поглощения свето-

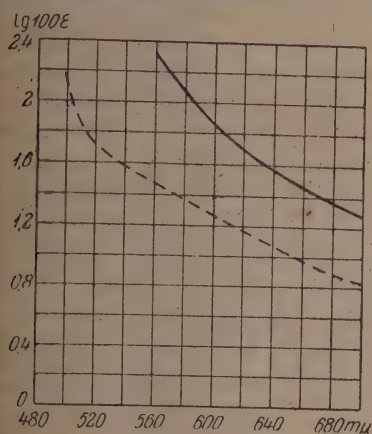


Рис. 1.

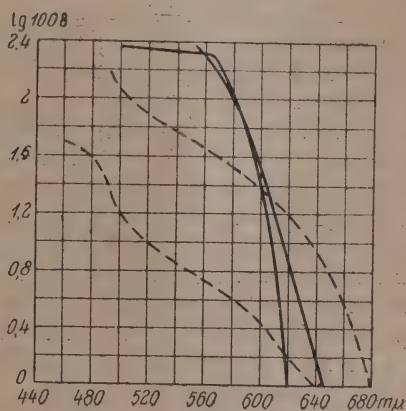


Рис. 2.

пошение практически не изменяется. При длительном стоянии (10—20 дней) раствор  $\alpha$ -нитронафталлина становится оранжево-желтым.

Для количественного определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронафталинов в их смеси мы, как и раньше, использовали их цветные реакции в конц. серной кислоте, так как концентрация ацетоновых растворов легко изменяется вследствие улетучивания и кроме того сернокислотные растворы всегда прозрачны.

Интенсивное темнокрасное окрашивание раствора  $\alpha$ -нитронафталлина в конц. серной кислоте и светло-желтое окрашивание 1,5-динитронафталлина в том же растворителе наблюдали еще в 1903 г. Кауфман и Байсвенгер<sup>4</sup>. По нашим наблюдениям 1,5- и 1,8-динитронафталины почти не окрашивают раствора серной кислоты, а  $\beta$ -нитронафталлин дает желтое окрашивание.

Окраска появляется тотчас же при растворении  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронафталинов, с течением времени непрерывно ослабевает как на свету, так и в темноте. Это изменение в течение времени нужно приписать сульфированию  $\alpha$ -нитронафталинов, что подтверждается следующим опытом. Свежеприготовленный раствор  $\alpha$ -нитронафталлина интенсивно красного цвета при разбавлении водой обесцвечивается и выделяет неизменный  $\alpha$ -нитронафталлин. Тот же раствор через 15 дней становится оранжевым, и при разбавлении водой не выделяет никакого осадка, так как моносulфокислоты нитронафталлина обладают достаточной растворимостью. Раствор, простоявший более месяца, становится светло-желтым. Если крас-

SEE  
ERRATA  
PAGE

незначительное ослабление окраски до некоторого предела, когда раствор сразу становится желтым. Концентрация серной кислоты, когда наступает резкая перемена окраски, составляет около 87%, что по составу близко к гидрату серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (84,5%), так что резкого изменения окрашивания водой не происходит до тех пор, пока в растворе есть некоторое количество не гидратированной серной кислоты. Обесцвечивание красных сернокислотных растворов  $\alpha$ -нитронафталина происходит при разбавлении раствора не только водой, но и весьма большими количествами уксусного ангидрида, ледяной уксусной кислоты, дихлорэтана, тетралина. Мы не обнаружили растворителя, который бы не обесцвечивал раствора  $\alpha$ -нитронафталина в конц. серной кислоте.

Для измерения спектрофотометром поглощения растворов в серной кислоте отweighивалось 0,0250 г нитронафталина в мерной колбочке на 25 см<sup>3</sup> и доливалось до метки 93,8% серной кислотой. Кривые поглощения свежеприготовленных растворов и простоявших 24 часа в темноте представлены на рис. 2, где сплошные линии представляют собою кривые поглощения для растворов  $\alpha$ -нитронафталина, а пунктирные — для  $\beta$ -нитронафталина. С другой стороны, кривые со значком I относятся к свежеприготовленным растворам, а со значком II — к выдержанным в темноте в течение 24 час. при 18—19°. За период измерения поглощение практически изменяется очень незначительно благодаря большой концентрации раствора.

Из рис. 2 видно, что измерение поглощения смесей  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров выгоднее производить через 4 часа, так как разность в поглощении становится больше.

Для количественного определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронафталинов в смеси берут в мерных колбочках на 25 см<sup>3</sup> три точных навески: х. ч.  $\alpha$  — х. ч.  $\beta$ -нитронафталин и испытуемой смеси этих изомеров около 0,025 г каждая. Колбочки заливают до метки 93,8% кислотой не сразу, а через некоторые промежутки времени, 20–30 мин., в течение которых можно успеть сделать промеры спектра и приготовить сосудик для следующего измерения. Проверяется количество влитой кислоты по весу через определенный, одинаковый для всех промежутков времени (12–24 ч.), каждый раствор подвергается измерению на длине волны 580 мμ. На длине волны 600 мμ получаются не всегда хорошие результаты. В табл. 1 приведен пример полученных данных и производимых вычислений.

ТАБЛИЦА 1  
Длина волны 580 мμ

Навеска	$\alpha_0$	$\lg t g \alpha_0$	$\alpha_1$	$\lg t g \alpha_1$	$\lg t g \alpha_0 - \lg t g \alpha_1$	E	$A = \frac{C}{E}$ (или 1)
$\alpha$ -нитро . .	43° 32'	1,97776	9° 15'	1,21182	0,76594	1,0072	0,993
$\beta$ -нитро . .	"	1,97776	39° 33'	1,91688	0,06088	0,0801	12,485
Смесь $\alpha + \beta$	"	1,97776	17° 19'	1,49385	0,48381	0,6364	—

Вычисления производятся по формуле:

$$x = \frac{A B \epsilon - A}{B - A}$$

где  $x$  — содержание  $\alpha$ -изомера, а содержание  $\beta$ -изомера = 1 —  $x$ . Результаты проверки метода на искусственных смесях, приготовленных из чистого  $\alpha$ -нитронафталина с т. пл. 56,8° и чистого  $\beta$ -нитронафталина с т. пл. 77,5°, приведены в табл. 2.

Технический нитронафталин для определения содержания в нем  $\beta$ -изомера предварительно освобождался от всех примесей как то: серная кислота, нитронафталин, динитронафталины и смолы по методу, разработанному авторами несколько ранее <sup>1</sup>. Последние следы смол были удалены четырехкратным повторным кипячением с очищенным животным углем в петролейном эфире до неизменяющейся т.

\*  $A$  — относительное поглощение для  $\alpha$ -нитронафталина,  $B$  —  $\beta$ -нитронафталина,  $C$  — концентрация нитропродукта в г/л.



Таблица 2

№  оп.	Смесь из		Найдено				Среднее		ошиб- ки
	$\alpha$ -о/о	$\beta$ -о/о	$\lambda = 580 \text{ м}\mu$		$\lambda = 600 \text{ м}\mu$		$\alpha$ -о/о	$\beta$ -о/о	
			о/о $\alpha$ -	о/о $\beta$ -	о/о $\alpha$ -	о/о $\beta$ -			
1	60	40	60	40	59,2	40,8	59,6	40,4	0,4
2	90	10	90,5	9,5	89,8	10,2	90,2	9,8	0,2
3	90	10	89,4	10,6	90,6	9,4	90,0	10,0	0,0
4	95	5	94,3	5,7	95,8	4,2	95,05	4,95	0,05

очищенном таким образом продукте было найдено спектрофотометром 5,3% нитронафталина, что соответствует в техническом  $\alpha$ -нитронафталине отношению  $\beta = 1:17,87$ . Такая смесь имела конечную т. пл.  $54^\circ$ , что по термической кривой <sup>1</sup> соответствует содержанию 6,1%  $\beta$ -изомера.

Кроме описанных цветных реакций нами были еще открыты реакции нитронафталинов и 1,8- и 1,5-динитронафталинов со щелочью в растворе пиридина и кинолина. На 100 см<sup>3</sup> растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронафталинов и 1,8- и 1,5-динитронафталинов концентрации 0,04% прибавляется 0,4 см<sup>3</sup> 5% раствора КОН в абсолютном спирте. При этом раствор 1,8-динитронафталина окрашивается в интенсивный красно-коричневый, а 1,5-динитронафталина также в интенсивный, но желто-коричневый цвет, в то время как растворы  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронафталинов (а также 2,4-динитронафталина) остаются неокрашенными. Если растворы  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронафталинов подвергнуть нагреванию в течение 1,5 часа при  $50^\circ$ , то появляется пожелтение обоих растворов в одинаковой степени. Растворы динитронафталинов даже при коротком нагревании при  $50^\circ$  принимают чрезвычайно интенсивную коричневую окраску, становясь непрозрачными уже в слое 3 см. Если же пиридиновые растворы  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронафталинов подвергнуть нагреванию в течение 30 мин. на кипящей водяной бане, то раствор  $\alpha$ -нитронафталина становится красновато-коричневым, а раствор  $\beta$ -нитронафталина только желтым.

Пиридиновые растворы динитронафталинов очень устойчивы и не изменяются заметным образом при стоянии в темноте даже через несколько месяцев. После подогревания при  $65^\circ$  в течение одного часа они не теряют своей окраски даже при двадцатикратном разбавлении водой.

При попытках воспользоваться цветными реакциями в пиридине для определения динитронафталинов колориметром оказалось, что интенсивность окраски пропорциональна концентрации динитронафталина.  $\alpha$ -нитронафталин, к которому прибавлено небольшое, но достаточное для интенсивной окраски количество динитронафталина, дает, однако, в пиридине со щелочью очень слабое окрашивание. Помимо, щелочь реагирует сначала, главным образом, с  $\alpha$ -нитронафталином. Большие же количества щелочи вызывают исчезающее помутнение.

Кинолиновые растворы нитронафталинов со щелочью дают реакции весьма сходные с пиридиновыми.

#### Выводы

1. Разработан метод спектрофотометрического определения  $\beta$ -нитронафталина смеси с  $\alpha$ -нитронафталином.
2. Отношение  $\beta$ -нитро — к  $\alpha$ -нитронафталину в техническом нитронафталине найдено равным 1:17,87.
3. Найдены новые цветные реакции моно- и динитронафталинов в конц. сер. и в щелочных растворах ацетона и пиридина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Федоров и А. Спрысков, Ж. „Анал. кр. пром.“ 1934, сообщение 2.—2. J. Javsky, Ber. 24, 971 (1891). —3. Louis Desvergnies, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (2). 321 (1931). —4. H. Kauffmann u. A. Beisswenger Ber. 36, 562, 1903.

Поступило в Редакцию

8 июля 1934 г.



**Продолжается подписка на**  
**„ФИЗИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ“**

Издание рассчитано на 5 томов по 35 печ. листов в каждом, с большим количеством чертежей и рисунков и с цветными вкладками.

Все издание будет закончено в первой половине 1936 года.

**Словарь предназначен** для физиков — научных сотрудников многочисленных лабораторий и институтов, преподавателей, аспирантов вузов и втузов и работников смежных с физикой областей (инженеры, химики, биологи, геофизики, астрономы и т. п.) и рассчитан на читателя, владеющего математикой в объеме курсов технических вузов или физических факультетов и вполне знающего курс физики средней школы.

**Подписная цена — 80 руб.**

При подписке вносится задаток в размере 15 руб., которые засчитываются при высылке последнего тома.

Тома высылаются наложенным платежом по 16 руб. за каждый.

Пересылка за счет подписчика.

Подписку и деньги направляйте по адресу: Москва, 19. Гоголевский бульвар д. 27, Главная контора „Техпериодика“ ОНТИ.

Деньги можно также перечислять на расчетный счет Главной Конторы „Техпериодика“ ОНТИ № 40157 в Московской Областной Конторе Госбанка.

Подписка принимается также отделениями и уполномоченными Техпериодика, отделениями и магазинами Книгосбыта.

Отв. редакторы: *Д. И. Лещенко и А. Е. Фаворский.*

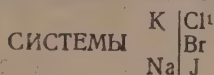
Техн. ред. *А. В. Смирнов.*

Индекс Т-Т-60. Тираж 3235 + 50 отд. отт. Сдано в набор 27/III 1935 г. Подп. в печать 26/IV 1935 г. Формат бумаги 72 × 105. Авторск. лист. 13,5. Бум. лист. 5¼ + 1 вклейка. Печ. зн. в бум. л. 140 000. Заказ № 517. Ленгорлит № 10357. Выход в свет апрель 1935 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

ОБ ОБМЕННОМ РАЗЛОЖЕНИИ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

III. ПОЛИТЕРМИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА РАВНОВЕСИЯ СЛОЖНОЙ ВЗАИМНОЙ



В. П. Радищев

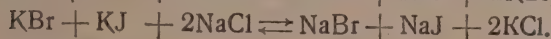
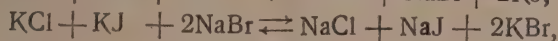
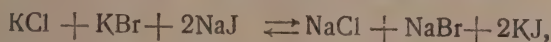
Лаборатория общей химии Академии наук СССР

Цель настоящего исследования, предложенного мне А. Г. Бергманом, — разработка диаграммы сложной взаимной системы, в состав которой входят компоненты, легко образующие между собою твердые растворы.

В качестве объекта здесь были взяты щелочные галоидные соли, как простые хорошо изученные соединения, для которых имеются наибольшие количества термодинамических констант. Одновременно в лаборатории минеральных солей

была исследована Н. П. Лужной<sup>2</sup> сложная взаимная система  $\begin{array}{c|c} \text{Na}_2 & \text{Cl}_2 \\ & \text{SO}_4 \\ \hline \text{Ti}_2 & (\text{NO}_3)_2 \end{array}$ , в которой все компоненты, в отличие от системы описываемой ниже, кристаллизуются как таковые, не образуя ни твердых растворов ни соединений.

В состав указанной в заглавии системы входят шесть солей, имеющих вместе различных катиона и три различных аниона (NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ), образующие систему, связаны друг с другом реакциями обмена, которые, например, можно характеризовать следующими уравнениями:



В виду этого, не все соли здесь являются независимыми компонентами с точки зрения правила фаз, но только четыре из них: количества двух остальных, очевидно, деляются количествами первых четырех. Для графического изображения любых процессов здесь поэтому достаточно трех координатных осей, как в случае четверных систем вообще. Совокупность составов из солей, образующих сложную взаимную систему этого рода (шесть солей, имеющих два различных катиона и три различных аниона или наоборот), может быть представлена, согласно Иенеке<sup>3</sup> в виде прямой трехгранной прямоугольной призмы, основание которой (равносторонний треугольник) образуют две тройные системы, а боковые грани (квадраты) — три взаимных системы (1). Из трех координатных осей, определяющих любую точку призмы, две, очевидно, образуют угол в 60°, а третья — перпендикулярна к плоскости двух пер-

<sup>1</sup> Доложено на VI Менделеевском съезде в 1932 г.

<sup>2</sup> Частное сообщение.

<sup>3</sup> Jäпеске, Z. anorg. Ch. 53, 319 (1907); Z. phys. Ch. 82, 1 (1913).







тих шести солей. Эти объемы кристаллизации (политермические области равновесия с одной твердой фазой) отделяются друг от друга пограничными поверхностями равновесия сплавов с двумя твердыми фазами. Пограничные поверхности пересекаются между собою по кривым равновесия сплавов с тремя твердыми фазами (пограничные кривые) и, наконец, эти кривые — в четверных невариантных точках, <sup>1</sup> которых в этом элементарном случае должно быть три (согласно правилу фаз, в четверных системах, в присутствии жидкой и парообразной фаз, в равновесии с ними может быть не больше четырех твердых). При наличии соединений (бинарных, тройных или четверных) число объемов кристаллизации соответственно возрастает. Если же в системе появляются твердые растворы (непрерывные), то число объемов кристаллизации, наоборот, сокращается, и в случае полного изоморфизма солей, образующих систему, вся внутренность призмы оказывается выполненной одним единственным объемом кристаллизации.

Как уже упоминалось, призму, изображающую 5-ионную сложную взаимную систему, можно двумя диагональными плоскостями разбить на три тетраэдра и каждый из тетраэдров рассматривать как бы отдельную четверную систему. В тех случаях, когда эти плоскости проведены через стабильные диагонали трех квадратов

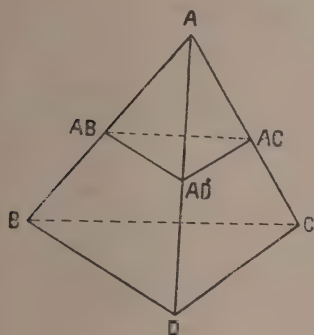


Рис. 2.

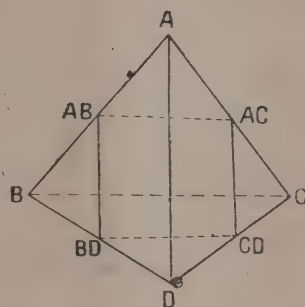


Рис. 3.

взаимных систем, эти отдельные четверные системы должны иметь вполне определенное значение, плоскости же ограничивающие эти тетраэдры внутри призмы, должны показывать отношения тройных систем („стабильные“ плоскости). Составляющие призму четверные системы, согласно Йенке, характеризуются меньшим значением термодинамического потенциала, по сравнению с тетраэдрами, получаемыми при расчленении призмы на три части другими способами. <sup>2</sup>

С другой стороны, вся сложная взаимная система (близкая к рассматриваемому случаю) представляет собою иногда часть четверной системы более общего характера. Например, если в четверной системе  $A-B-C-D$  (рис. 2) компонент  $A$  (например кислотный окисел) образует с компонентами  $B$ ,  $C$  и  $D$  (например основными окислами) прочные соединения аналогичного состава  $AB$ ,  $AC$  и  $AD$ , то через эти соединения можно провести плоскость, представляющую собою тройную

<sup>1</sup> Употребляемые здесь термины: „объем кристаллизации“, „пограничная поверхность“, „пограничная кривая“ являются переводом терминов, употребляемых в немецкой литературе: Kristallisationsraum, Grenzfläche, Grenzkurve (см., например, Воеке, 1. с.)

<sup>2</sup> Разбитая на три тетраэдра призма представляет собою „древо объемов“, число геометрических элементов которого, т. е. число различных систем, входящих в сложную систему, определяется общею формулою Schläefli и Stringham [Н. С. Курнаков, И. Ф. Х. А., 550 (1927)]:  $\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \dots + (-1)^n \alpha_n - 1 = 0$ , где  $\alpha_0$  — число точек,  $\alpha_1$  — число линий,  $\alpha_2$  — число поверхностей,  $\alpha_n$  — число полиэдров  $n$ -го измерения, образующих сложный полиэдр того же измерения. В нашем случае  $\alpha_0 = 6$  (однокомпонентные системы, 12 (9 бинарных систем + 3 стабильных диагонали),  $\alpha_2 = 10$  (2 тройных системы, 6 стабильных треугольников трех взаимных систем, 2 диагональных плоскости),  $\alpha_3 = 3$  (четверные системы), т. е.  $6 - 12 + 10 - 3 - 1 = 0$ .

систему и разделяющую всю четверную систему на две части. Тогда нижнюю часть тетраэдра, изображающего четверную систему, можно рассматривать как сложную взаимную систему („систему замещения“) и представить в виде прямоугольной трехгранной призмы (ограничивающие элементы: 2 тройных системы  $B-C$  и  $AB-AC-AD$  и 3 взаимных  $B+AD \rightleftharpoons D+AB$ ,  $B+AC \rightleftharpoons C+AB$ ,  $C+AD \rightleftharpoons D+AC$ ). В некоторых случаях весь тетраэдр, представляющий четверную систему, может быть разбит на две сложных взаимных системы<sup>1</sup> (рис. 1).

Во всех этих фактах ясно выступает четверной характер рассматриваемых сложных взаимных систем, почему их можно было бы также назвать сложными четверными системами, т. е. четверными системами, осложненными реакциями обмена. Из этого также легко видеть всю практическую важность сложных взаимных систем, так как фактически мы с ними постоянно сталкиваемся при изучении химических процессов взаимного обмена или вытеснения, когда эти процессы протекают в смесях, имеющих четверной (или более сложный) характер.

### Общая часть

#### Характеристика систем низшего порядка, ограничивающих призму

В состав исследованной сложной взаимной системы входят следующие системы низших порядков:

I. Шесть однокомпонентных систем (соли).

II. Девять бинарных систем:

- |                                  |                                 |                                 |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1) $\text{NaCl} - \text{NaBr}$ , | 2) $\text{NaCl} - \text{NaJ}$ , | 3) $\text{NaBr} - \text{NaJ}$ , |
| 4) $\text{KCl} - \text{KBr}$ ,   | 5) $\text{KCl} - \text{KJ}$ ,   | 6) $\text{KBr} - \text{KJ}$ ,   |
| 7) $\text{NaCl} - \text{KCl}$ ,  | 8) $\text{NaBr} - \text{KBr}$   | 9) $\text{NaJ} - \text{KJ}$ .   |

III. Две тройных системы: 1)  $\text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{NaJ}$ , 2)  $\text{KCl} - \text{KBr} - \text{KJ}$ .

IV. Три простых взаимных системы: 1)  $\text{KCl} + \text{NaJ} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KJ}$ , 2)  $\text{KBr} + \text{NaJ} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{KJ}$ , 3)  $\text{NaCl} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{NaBr}$ .

Однокомпонентные системы. Для 6 солей, образующих сложную взаимную систему, в дальнейшем изложении приняты следующие т. пл.:  $\text{NaCl} - 80^\circ$ ,  $\text{NaBr} - 760^\circ$ ,  $\text{NaJ} - 670^\circ$ ,  $\text{KCl} - 775^\circ$ ;  $\text{KBr} - 740^\circ$ ,  $\text{KJ} - 680^\circ$ .

Все соли по форме своих кристаллов принадлежат к правильной системе, причем натриевые соли относятся к классу гексаксиктаэдра, а калиевые — к классу пентагонального икоситетраэдра.<sup>2</sup> Все соли образуют гранецентрированные кубические решетки с чередующимися атомами металла и галоида.

Укажем здесь также величины молекулярных объемов солей (представляющие интерес для объяснения явлений растворимости в твердом состоянии):  $\text{NaCl} - 26,2$ ;  $\text{NaBr} - 31,97$ ;  $\text{NaJ} - 40,72$ ;  $\text{KCl} - 37,11$ ;  $\text{KBr} - 42,90$ ;  $\text{KJ} - 52,57$ <sup>3</sup>.

Бинарные системы. Из всех перечисленных выше бинарных систем только две представляют собою простые эвтектики (с ограниченными твердыми растворами), а именно  $\text{NaCl} - \text{NaJ}$  и  $\text{KCl} - \text{KJ}$  (для последней системы, одна, давалась и другая диаграмма — см. ниже), остальные же пары образуют непрерывные твердые растворы с минимумом на кривой плавкости (рис. 4 — 13).

<sup>1</sup> Отметим здесь также, что сложная взаимная система из 6 солей (5 ионов), изображаемая трехгранной призмой, представляет собою трехмерное сечение пентатопы пятерной системы, образуемой пятью элементами или окислами (например  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и  $\text{J}$ ), проведенное через 6 определенных срединных точек ребер пентатопы (см. E. Jä n e s k e, Sitz. Heft. berg. Akad. Wiss., 15 (1931)).

<sup>2</sup> P. Groth, Chemische Krystallographie (1906).

<sup>3</sup> P. Groth, Chemische Krystallographie (1906).

1) Система  $\text{NaCl} - \text{NaBr}$  исследовалась Руф и Плато<sup>1</sup>, Амадори<sup>2</sup> и Шобер-м<sup>3</sup> и представляет собою непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 731° 72 мол. %  $\text{NaBr}$  (по данным Шоберта) (рис. 4).

2) Система  $\text{NaCl} - \text{NaI}$  исследована теми же лицами. Простая эвтектика с ограниченными твердыми растворами. Эвтектическая точка (по Шоберту) отвечает 570° и 62 — 63 мол. %

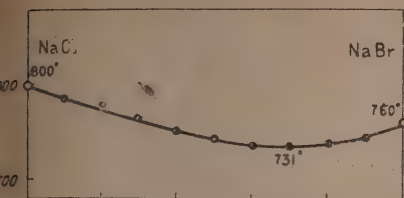


Рис. 4.

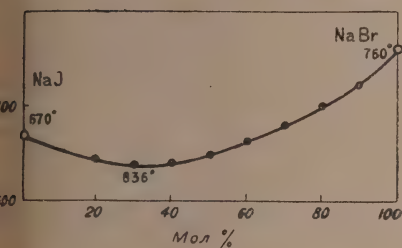


Рис. 6.

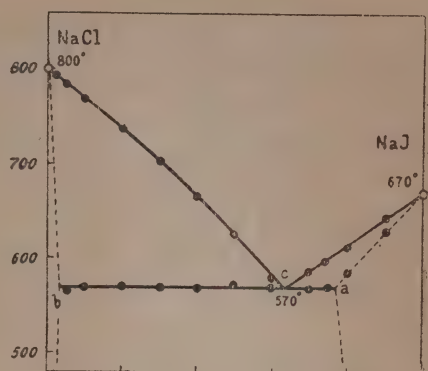


Рис. 5.

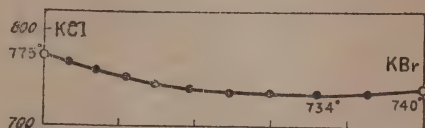


Рис. 7.

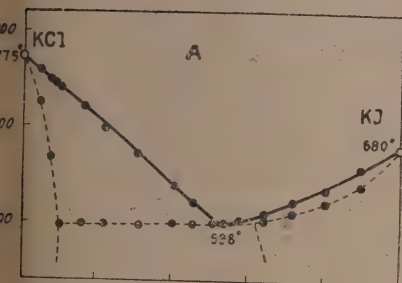


Рис. 8.

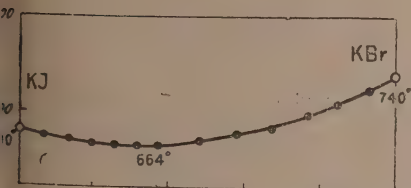


Рис. 10.

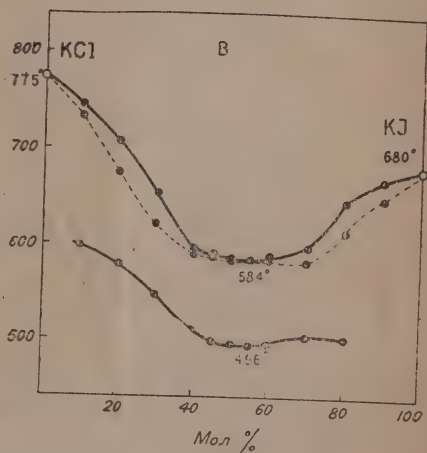


Рис. 9.

. Граница твердых растворов со стороны  $\text{NaCl}$  находится при 2—3 мол. %  $\text{NaI}$ , а со стороны более легкоплавкого компонента —  $\text{NaI}$  — значительно дальше, а именно: при 24 мол. %  $\text{NaI}$  (рис. 5).

<sup>1</sup> O. Ruff u. W. Plato, Ber. 36, 2357 (1903).

<sup>2</sup> M. Amadori, Atti real. accad. Linc. 21 (1), 467 (1912).

<sup>3</sup> E. Schobert, Dissert., Mitt. Inst. Miner. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig, № 33 (1912).



3) Система  $\text{NaBr} - \text{NaJ}$  исследована Шобертом и Амадори (l. c.). Непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при  $636^\circ$  и 67—68 мол. %  $\text{NaJ}$  (Шоберт). После длительного выдерживания (4 недели) при комнатной температуре твердые растворы, по наблюдениям Шоберта распадаются (рис. 6).

4) Система  $\text{KCl} - \text{KBr}$  исследована Руф и Плато (l. c.), Амадори и Пампанини,<sup>1</sup> Вржесневским,<sup>2</sup> Тамманом и Крингом.<sup>3</sup> Непрерывные твердые растворы с минимумом при  $734^\circ$  и 28,5 мол. %  $\text{KCl}$  (Амадори и Пампанини). Распад твердых растворов при длительном выдерживании сплавов при комнатной температуре, отмеченный Жемчужным и Рамбахом<sup>4</sup>, оспаривается Тамманом и Крингом (l. c.) (рис.).

5) Система  $\text{KCl} - \text{KJ}$  исследована Ле-Шателье,<sup>5</sup> Руф и Плато (l. c.), Амадори и Пампанини (l. c.) и Вржесневским (l. c.). По данным Амадори и Пампанини система представляет простую эвтектику с ограниченными твердыми растворами (рис. 8, диаграмма А). Эвтектическая точка находится при  $598^\circ$  и составе ок. 47,5 мол. %  $\text{KJ}$  (мною была найдена температура эвтектической точки ниже на  $10^\circ$ , т. е. около  $588^\circ$  по данным Ле-Шателье, эвтектическая точка находится при  $580^\circ$ ). Твердые растворы

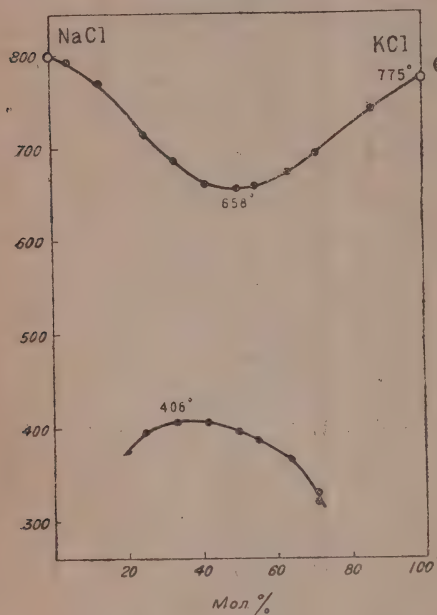


Рис. 11.

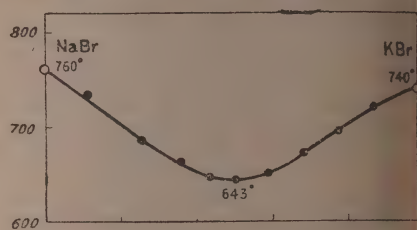


Рис. 12.

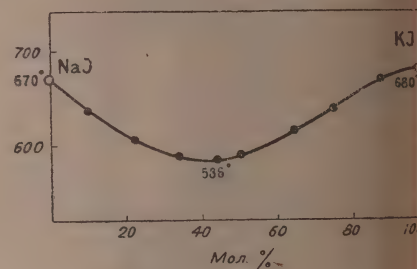


Рис. 13.

со стороны  $\text{KCl}$  доходят до содержания 10 мол. %  $\text{KJ}$ ; со стороны более легкоплавкого компонента  $\text{KJ}$  граница твердых растворов проходит вблизи эвтектической точки (рис. 8).

По данным Руф и Плато система также представляет простую эвтектику. По данным же Вржесневского,  $\text{KCl}$  и  $\text{KJ}$  образуют непрерывные твердые растворы с минимумом при  $584^\circ$  и 45 мол. %  $\text{KCl}$ , которые при понижении температуры распадаются, причём линия распада имеет волнообразный характер (линия распада определена экспериментально десятью точками) (рис. 9, диаграмма В).

6) Система  $\text{KBr} - \text{KJ}$  исследована Руф и Плато (l. c.), Амадори и Пампанини (l. c.) и Вржесневским (l. c.) и представляет непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при  $664^\circ$  и 30—40 мол. %  $\text{KBr}$  (Амадори и Пампанини). Случайный значительный промежуток времени замечается распад твердых растворов (помутнение сплавов<sup>6</sup>) (рис. 10).

7) Система  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  исследовалась целым рядом лиц: Ле-Шателье (l. c.), Руф и Плато (l. c.), Курнаковым и Жемчужным<sup>7</sup> (которыми, впервые был точно ус-

<sup>1</sup> M. Amadorie G. Pampanini, Atti real. accad. Linc. 20 (11), 572 (1911).

<sup>2</sup> И. Б. Вржесневский, Изв. Спб. Политехн. ин-та 15, 385 (1911).

<sup>3</sup> G. Tamman, W. Krings, Z. anorg. u. allg. Ch. 130, 229 (1923).

<sup>4</sup> С. Жемчужный и Ф. Рамбах, Изв. Спб. Политехн. ин-та 12, 349—382 (1906).

<sup>5</sup> H. Le Chatelier, C. r. 118, 350 (1894).

<sup>6</sup> С. Жемчужный и Ф. Рамбах, (l. c.).

<sup>7</sup> Н. С. Курнаков и С. Жемчужный, Изв. Политехн. ин-та 4, 227 (1905); Ж. Р. Х. 38, 49, (1906); Z. anorg. Ch. 32, 186 (1907).

лен характер диаграммы), Иенеке<sup>1</sup>, Брандом<sup>2</sup>, Гемским<sup>3</sup>, Трейсом<sup>4</sup>, Наке-  
м<sup>5</sup>, Бергманом<sup>6</sup>. Компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов с мини-  
мумом при 658° и 50 мол. % солей (Бергман). При понижении температуры твердые рас-  
сы распадаются, причем наибольшая интенсивность распада отвечает содержаниям 33—50  
% KCl при 408—395° (Курнаков и Жемчужный). По данным Бергмана  
медленном охлаждении распад начинается при 520° (рис. 11).

8) Система NaBr—KBr исследована Курнаковым и Жемчужным (I. с.)  
представляет непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 643° и 46 мол. % KBr.  
После длительного промежутка времени наблюдается распад твердых растворов<sup>7</sup> (рис. 12).

9) Система NaJ—KJ также исследована Курнаковым и Жемчужным (I. с.).  
Непрерывные твердые растворы с минимумом при 586° и 41—42 мол. % KJ. Спустя длитель-  
ный промежуток времени также наблюдается распад (рис. 13).

Для более полной характеристики равновесий перечисленных выше девяти пар солей  
представляет интерес вкратце привести данные по равновесиям тех же солевых пар в водных  
растворах.

1) NaCl и NaBr по данным Шоберта (I. с.) при 60° из водных растворов образуют  
непрерывные смешанные кристаллы. При более низких температурах наблюдается разрыв  
растворимости, благодаря образованию гидрата NaBr (точка превращения NaBr. 2H<sub>2</sub>O в NaBr—  
50,7°, причем этот разрыв увеличивается при понижении температуры (смешанные кри-  
сталлы Na (Cl, Br) и Na (Cl, Br). 2H<sub>2</sub>O).

2) NaCl и NaJ по данным Шоберта при 60° кристаллизуются из водных растворов  
образования твердых растворов.

3) NaBr и NaJ при 68° (при этой температуре обе соли присутствуют в безводном  
состоянии; температура обезвоживания гидрата NaJ—при 64,3°) и 60°, по данным Шоберта,  
в водных растворах образуют ограниченные твердые растворы (разрыв растворимости). При  
твердые растворы вообще не образуются.

4) Равновесие KCl и KBr в водных растворах исследовались Амадори и Пампа-  
нини<sup>8</sup> (25°), В. И. Николаевым<sup>9</sup>, а также Тамманом и Крингсом (I. с.) и др. Эти соли  
образуют в водных растворах, так же как и в расплавах, неограниченные твердые растворы.

5) KCl и KJ при 25° по данным Амадори и Пампанини (I. с.) образуют из вод-  
ных растворов твердые растворы с разрывом растворимости (тв. р. 1,0—2,23 % KCl и 11—  
37—100 % KCl).

6) KBr и KJ при 25° также образуют ограниченные твердые растворы (1—0—14 % KBr  
и 93,23—100 % KBr) (Амадори и Пампанини, I. с.).

7) Равновесия NaCl и KCl в водных растворах изучались в интервале температур  
от 0 до 100° целым рядом лиц (Прехт и Витген,<sup>10</sup> Мейергофер и Саун-  
дерс,<sup>11</sup> д'Анс,<sup>12</sup> Блесдель,<sup>13</sup> Н. С. Курнаков и др.<sup>14</sup>). Обе соли из водных раство-  
ров кристаллизуются в виде чистых компонентов.

8) NaBr и KBr при 25°, по данным А. Г. Бергмана и Н. С. Домбровской<sup>15</sup>  
в водных растворах не образуют твердых растворов. По наблюдениям Крикмейера<sup>16</sup> (20°)  
в водных растворах NaBr и KBr выпадают кристаллы KBr, вполне свободные от NaBr;  
кристаллы же другой соли не получаются столь чистыми.

Для выяснения причин, обуславливающих характер диаграмм плавкости раз-  
ных пар солей, способности отдельных пар солей образовывать твердые рас-  
сы и степени устойчивости последних представляет интерес сопоставить между  
собой величины молекулярных объемов солей для каждой пары. С другой стороны,  
также интересны термохимические данные по образованию твердых растворов из  
компонентов. Исследования в этом направлении, касающиеся галоидных солей калия

<sup>1</sup> E. Jäneske, Zts. phys. Ch. 64 343, (1908).

<sup>2</sup> H. Brand, N. Jahrb. f. Miner. Bl. 32, 627 (1911).

<sup>3</sup> N. Gemsky, Там же 36, 513 (1913).

<sup>4</sup> K. Treis, Там же 37, 766 (1914).

<sup>5</sup> Nacken, Sitz. preuss. Akad. Wiss. 192 (1918).

<sup>6</sup> А. Г. Бергман, частное сообщение.

<sup>7</sup> С. Ф. Жемчужный и Ф. Рамбах, (I. с.)

<sup>8</sup> M. Amadori e G. Pampanini, Atti real. accad. Linc. 21 (1), 667 (1911).

<sup>9</sup> Техн. энцикл., Справ. физ.-хим. вел., т. VII (1931).

<sup>10</sup> Precht u. Wittgen, Ber. 14, 1670 (1881).

<sup>11</sup> W. Meyerhoffier u. A. Saunders, Z. phys. Ch. 28, 453 (1899).

<sup>12</sup> D'Ans, Kali, 9 (1915).

<sup>13</sup> W. Blasdale, J. Ind. a. Eng. Ch. 10, 344 (1918).

<sup>14</sup> Техн. энциклоп., Справочник, т. VII (1931).

<sup>15</sup> Частное сообщение.

<sup>16</sup> R. Krickmeyer, Z. phys. Ch. 21, 53 (1896).



и натрия, производились разными лицами. Укажем здесь на Оствальда, Н. Н. Бекетова, <sup>2</sup> Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного (1. с. С. Жемчужного и Ф. Рамбаха (1. с.), Таммана и Крингса (1. с. Ниже приводится сводная таблица, где вкратце сопоставлены данные, характеризующие каждую пару солей из рассматриваемых девяти пар (табл. 1). В этой таблице приведены разности молекулярных объемов солей каждой пары, <sup>3</sup> а так

ТАБЛИЦА 1

Пара солей	Диаграмма равновесия в расплавах	Распад твердых раств. в тверд. состоянии	Образов. твердых раств. из водных раств.	Теплота образ. тв. раств.		Разности молекулярных объемов
				после сплавления	спустя 1½—2½ мес.	
NaCl — NaBr	Непрерывные твердые растворы	Не распадаются	Непрер. тв. раств. при 60°; при более низк. t° — разрыв растворимости	—	—	5,2
NaCl — NaJ	Эвтектика с ограниченн. тв. раств.	—	Тв. раств. не образуются (60°)	—	—	14,0
NaBr — NaJ	Непрерывн. тв. раств.	Распадаются спустя 4 нед.	Огранич. тверд. раств. при 68° и 60°	—	—	8,7
KCl — KBr	То же	Не распадаются (по Тамману и Крингсу)	Непрер. тв. раств. (25°)	— 8,54	— 6,3	5,7
KCl — KJ	Эвтектика с ограниченн. тв. раств.	—	Весьма огранич. тв. раств. (25°)	—	—	15,4
KBr — KJ	Непрерывн. тв. раств.	Распадаются спустя долгое время	Огран. тв. раств. (25°)	— 4,1	— 6,1	9,6
NaCl — KCl	То же	Распадаются при понижении температуры	Тв. раств. не образуются	— 16,0	0,0	10,3
NaBr — KBr	То же	Распад спустя долгое время	Тв. раств. при 25° не образуются	— 6,4	— 2,3	10,9
NaJ — KJ	То же	Распад спустя долгое время (наиболее трудно)	—	— 4,0	— 2,5	11,8

(для некоторых пар) теплоты образования твердых растворов (кал./г), определенные тотчас после сплавления и спустя 1½—2½ месяца хранения при комнатной температуре для сплавов 50% молекулярной концентрации. Последние цифры, вычисленные на основании исследований Жемчужного и Рамбаха (на основании разности теплот растворения механических смесей солей и сплавов), взяты из работ Таммана и Крингса. Для KCl и KBr Тамман и Крингс приводят (по данным своих экспериментов) гораздо меньшую теплоту образования твердого раствора 50% концентрации, а именно 0,4—0,9 кал./г. Из этой таблицы видно, что наибольшие разности в молекулярных объемах имеют как-раз пары солей, образующие эвтектики с ограниченными твердыми растворами. Наименьшие разности имеют пары NaCl—NaBr и KCl—KBr, образующие неограниченные твердые растворы, не распадающиеся, по видимому, при хранении. Из этой таблицы видно также, что наиболее неустойчивы

<sup>1</sup> W. Ostwald, J. pr. Ch. 25, 8 (1882).

<sup>2</sup> N. N. Beketoff, Z. anorg. Ch. 40, 355 (1904).

<sup>3</sup> P. Groth, Chem. Krystallographie.

<sup>4</sup> 0,4—0,9 по Тамману и Крингсу.



UNIVERSITY OF ILLINOIS  
LIBRARY-CHEMISTRY

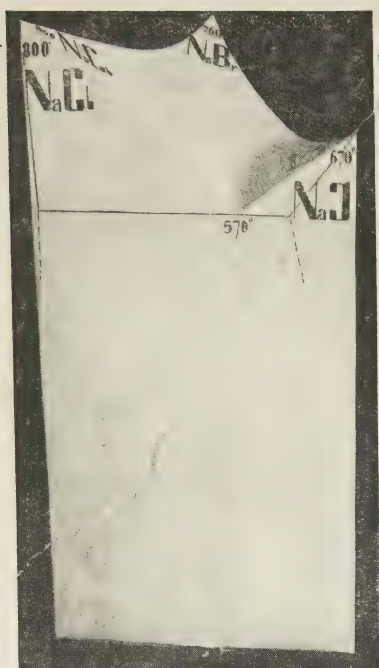


Фото 1.

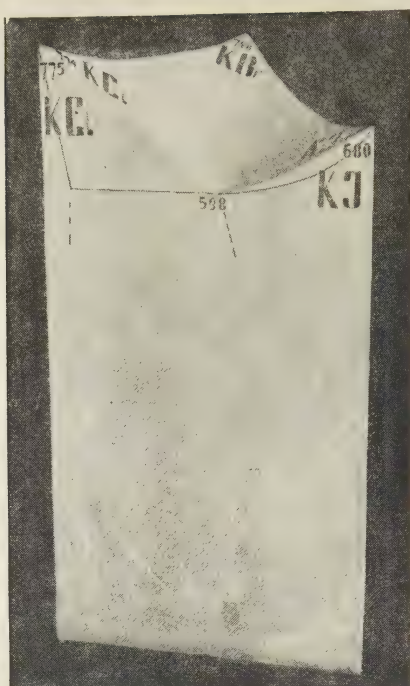


Фото 2.

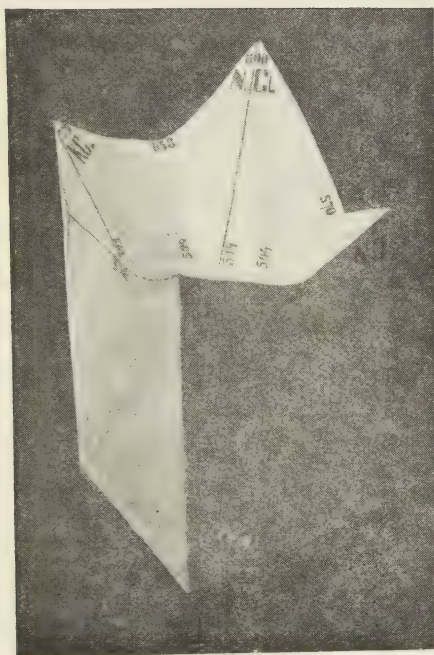


Фото 3.

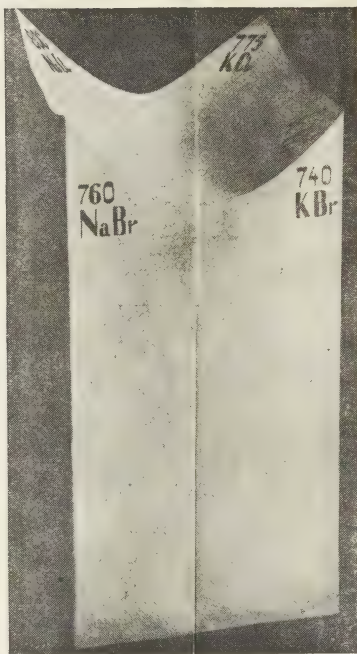


Фото 4.

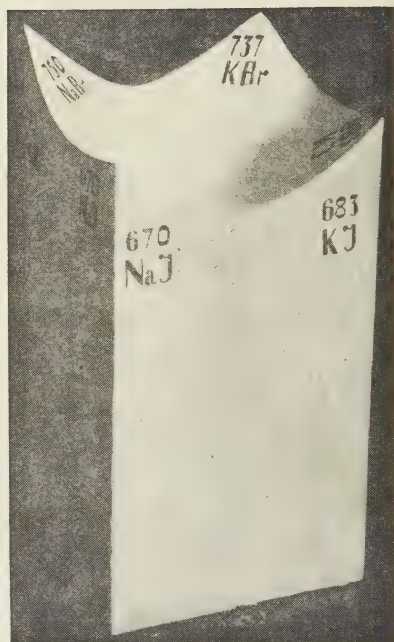


Фото 5.

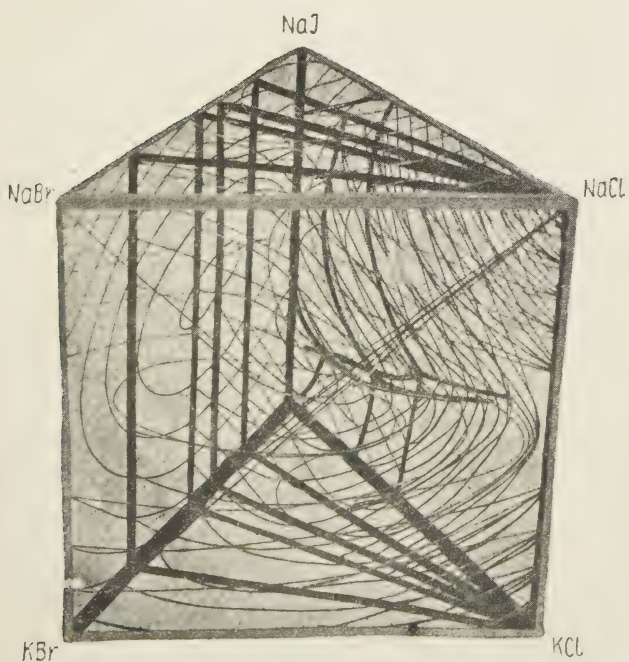


Фото 6.

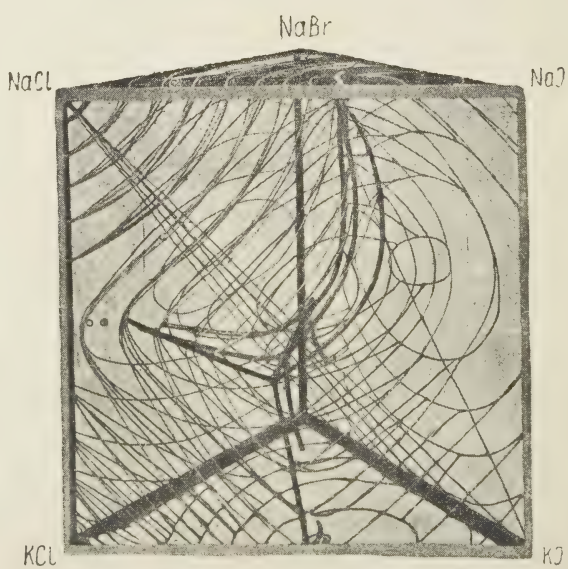


Фото 7.



твердыми растворами являются растворы, образуемые  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , начинающие распаваться тотчас же при понижении температуры. Для этих твердых растворов указана как из наибольшая величина теплоты образования. Твердые растворы  $\text{KCl—KBr}$ , по наблюдениям Таммана и Крингса, как уже упоминалось, имеют очень незначительную теплоту образования, чем эти авторы и объясняют их устойчивость. Судя по наблюдениям Жемчужного и Рамбаха, наиболее устойчивыми твердыми растворами (из исследованных ими) являются растворы  $\text{KCl—KBr}$  и  $\text{KJ—NaJ}$ ; эти твердые растворы при длительном хранении их при комнатной температуре выделили лишь около 30—35 % энергии, поглощенной при их образовании, тогда как твердые растворы  $\text{KBr—NaBr}$  и  $\text{KBr—KJ}$  — около 60 %.

Следует еще указать, что способность у солей к более или менее совершенному образованию твердых растворов и степень устойчивости последних, — как это видно из ряда работ, произведенных в Химическом институте Академии наук, — повидимому, имеет тенденцию повышаться с увеличением атомного веса катиона или аниона. Так, в то время как  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$  образуют эвтектику с весьма ограниченными твердыми растворами,<sup>1</sup>  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  дают непрерывный ряд твердых растворов, но исчезающих с понижением температуры, а  $\text{NaBr—KBr}$  и  $\text{NaJ—KJ}$  образуют уже гораздо более устойчивые твердые растворы (последняя пара — в особенности).<sup>2</sup> Точно так же при сравнении систем из двух галогенных солей натрия с соответствующими системами из калиевых солей оказывается, что кристаллы твердых растворов калиевых солей являются более плоскими по сравнению с такими же натриевых солей, что указывает на более совершенный изоморфизм первых, по сравнению со вторыми.

Тройные системы. Две тройные системы: 1)  $\text{NaCl—NaBr—NaJ}$  и 2)  $\text{KCl—KBr—KJ}$ , представленные основаниями призмы, были исследованы мною<sup>3</sup>. Обе системы обнаруживают близкое сходство между собою (см. диаграммы плавления их на рис. 14 и 15 и фото 1 и 2). Из компонентов обеих систем высшие т. пл. имеют хлориды, затем идут бромиды и, наконец, иодиды. Две пары солей в обеих системах (хлориды — бромиды, бромиды — иодиды) образуют твердые растворы с неограниченной растворимостью, причем минимумы на кривых плавления этих бинарных систем в обеих тройных системах сдвинуты в сторону компонента с низшей т. пл. Пары же хлориды — иодиды образуют простые эвтектики с ограниченными твердыми растворами, причем эвтектические точки сдвинуты более в сторону иодида. Поверхности ликвидус обеих систем представляют собою одно

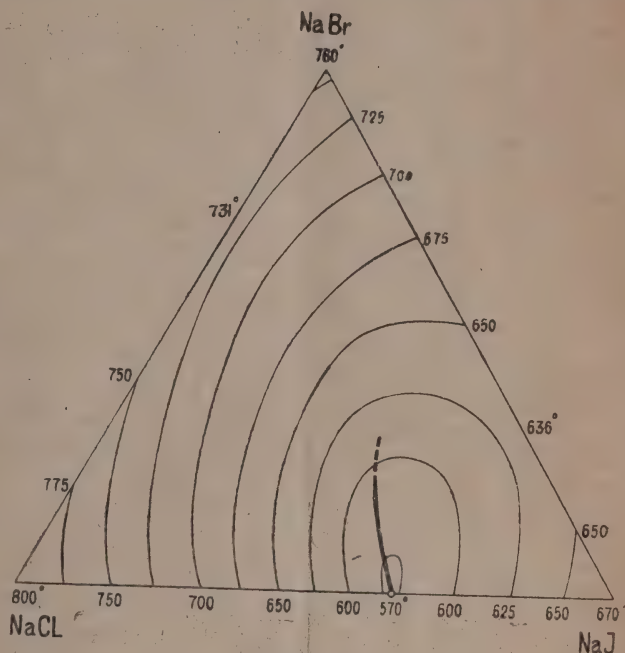


Рис. 14.

<sup>1</sup> Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, 1. с.

<sup>2</sup> Разности молекулярных объемов для последних трех пар — приблизительно одного порядка.

<sup>3</sup> В. П. Радищев, Ж. О. Х. 3, 843 (1933).



поле тройных твердых растворов, которое вблизи бинарной системы хлорид—иод расщепляется на два поля—ограниченных тройных твердых растворов. Кривая равновесия двух родов ограниченных тройных твердых растворов с жидкой фазой (кривая совместной кристаллизации), начинаясь в эвтектической точке бинарной системы хлорид—иодид, оканчивается внутри каждой системы при более высоких температурах и имеет, следовательно, восходящий ход („II тип“ по классификации Иенеке для систем этого рода.)<sup>1</sup> Кривая совместной кристаллизации двух твердых фаз калиевой системе начинается при  $588^\circ$  и оканчивается внутри системы при температурах между  $604^\circ$  и  $610^\circ$ , а в натриевой системе начинается при  $570^\circ$ , а оканчивается между  $584^\circ$  и  $630^\circ$ . Эта кривая в системе из калиевых солей короче, чем в системе из натриевых солей. При сравнении обеих тройных систем можно отметить более плоский вид поверхности кристаллизации калиевой системы срав-

нительно с натриевой, что стоит в связи с более плоскими минимумами на кривых плавления калиевых бинарных систем по сравнению с таковыми же натриевых бинарных систем. Все эти факты должны объясняться общим положением, уже упомянутым выше, что увеличение атомного веса катиона или аниона влечет за собой более совершенное образование и большую прочность твердых растворов.

В каждой из тройных систем следует различать две области с различным характером кристаллизации, а именно: 1) область неограниченных тройных твердых растворов и 2) область ограниченных тройных твердых растворов. Вторая область (область разрыва растворимости в твердом состоянии) на плоскости концентратного треугольника каждой из наших

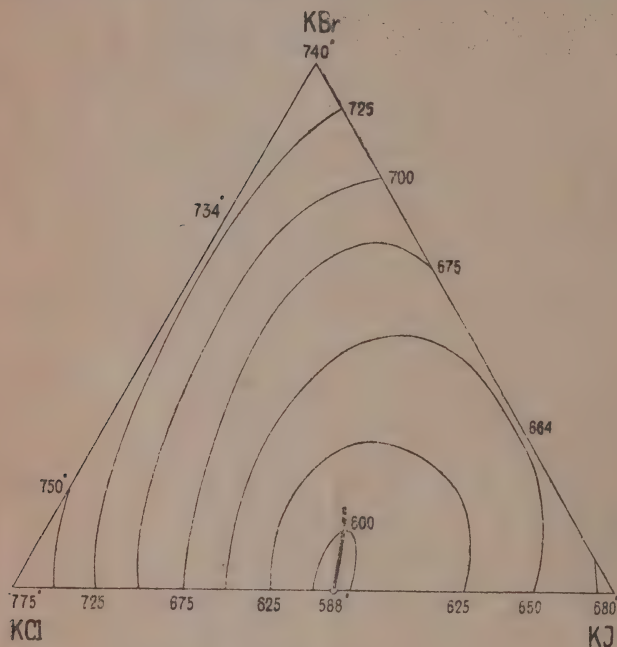


Рис. 15.

систем ограничена линией, проходящей вблизи кривой совместной кристаллизации двух твердых фаз (на некотором расстоянии вглубь системы от этого конца, т. е. от точки наибольшей температуры упомянутой кривой,—что является характерным для II типа систем этого рода по Иенеке) и направляющейся в обе стороны к предельным пунктам растворимости компонентов в твердом состоянии в бинарной системе хлорид—иодид (см. соответствующие бинарные системы). Подробности о процессах кристаллизации в описанных тройных системах—см. в статье В. Радищева (I. с. 1933); см. также работы общего характера Шрейнемакера<sup>2</sup> и Иенеке (I. с. 1909).

Взаимная система  $KCl + NaJ \rightarrow NaCl + KJ$  (рис. 16 и фото 3). Система была исследована Н. М. Ваксберг.<sup>3</sup> Из четырех бинарных систем, входящих в состав этой взаимной, две системы, лежащие друг против друга, образуют непрерывные твердые растворы с минимумом:  $NaCl-KCl$  и  $NaJ-KJ$ ; две же другие—пр-

<sup>1</sup> E. Jänecke, Z. phys. Ch. 67, 641 (1909).

<sup>2</sup> F. A. H. Schreinemakers, Z. phys. Ch. 50, 169 (1904); 51, 547 (1905); 52, 53 (1905).

<sup>3</sup> Н. М. Ваксберг, Ж. Р. Х. О. 62, 1259 (1930).

ые эвтектики с ограниченными твердыми растворами  $\text{NaCl—NaJ}$  и  $\text{KCl—KJ}$ . Твердые растворы  $\text{NaCl—KCl}$ , как уже упоминалось, в твердом состоянии при понижении температуры распадаются, начиная с  $520^\circ$ . Прибавление третьего компонента не более способствует этому распаду, и поле непрерывных твердых растворов  $\text{NaCl—KCl}$  внутри системы (на некотором расстоянии от бинарной системы  $\text{NaCl—KCl}$ ) расщепляется на два поля  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , причем расщепление это начинается еще при температуре ок.  $600^\circ$ . Твердые же растворы иодидов оказываются устойчивыми внутри системы и образуют целое поле. Вследствие сказанного, вся поверхность кристаллизации системы состоит из трех полей:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и непрерывных

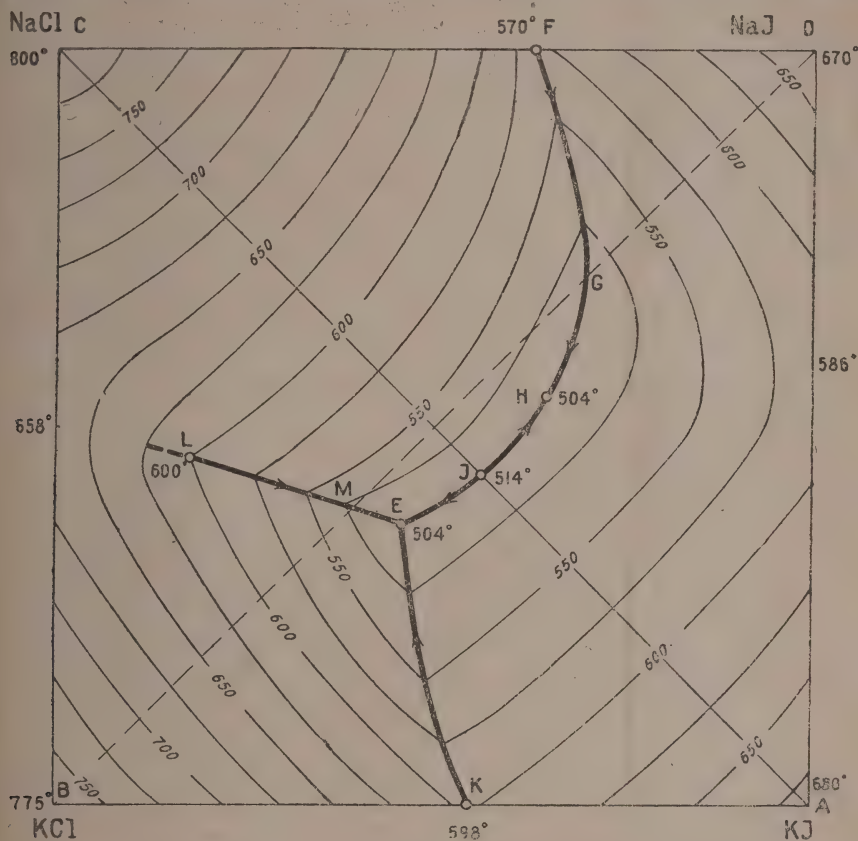


Рис. 16.

твердых растворов иодидов калия и натрия. <sup>1</sup> Эти поля пересекаются в тройной эвтектической точке состава 37 мол. %  $\text{NaCl}$ , 46,5 %  $\text{KJ}$  и 16,5 %  $\text{KCl}$  при  $504^\circ$ . В диагональных разрезах этой взаимной системы, разрез  $\text{NaCl—KJ}$  имеет вид простой бинарной эвтектики (две ветви пересекающиеся при  $514^\circ$ ), разрез же  $\text{KCl—NaJ}$  состоит из трех ветвей:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaJ}$  и  $\text{NaCl}$ , являющихся продуктом обмена первых двух солей. Вследствие этого первая диагональ должна быть признана стабильной, разделяющей всю взаимную систему на две относительно независимых тройных системы  $\text{KCl—NaCl—KJ}$  и  $\text{NaCl—NaJ—KJ}$ , а вторая диагональ—метастабильной. Этим согласуются и термохимические данные: усл. термический эффект обменной реакции  $\text{KCl} + \text{NaJ} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KJ}$  составляет 3,1 калории на эквивалент и обуславливает сдвиг равновесия в сторону образования пары  $\text{NaCl} + \text{KJ}$ . Характер диаго-

<sup>1</sup> Весьма сходной с описываемой является необратимо-взаимная система  $2\text{NaCl} + \text{C}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , исследованная В. Радищевым [Ж. О. Х. 3, 843 (1933)].

нальных разрезов и величина термического эффекта реакции, наряду с плавлением, переходом изотерм и кривой трехфазного равновесия через стабильную диагональ, заставляет отнести описываемую систему к классу „необратимо-взаимных“ систем классификации А. Г. Бергмана и Н. С. Домбровской<sup>1</sup>. Стабильная диагональ, как уже упоминалось, делит квадрат описываемой взаимной системы на две тройные системы:  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{KJ}$  и  $\text{NaCl}-\text{NaJ}-\text{KJ}$ . Первая из тройных систем представляет собою тройную эвтектику и состоит из трех полей кристаллизации: (с примесью  $\text{KCl}$  вблизи бинарной системы  $\text{NaCl}-\text{KCl}$ ),  $\text{KCl}$  (с примесью

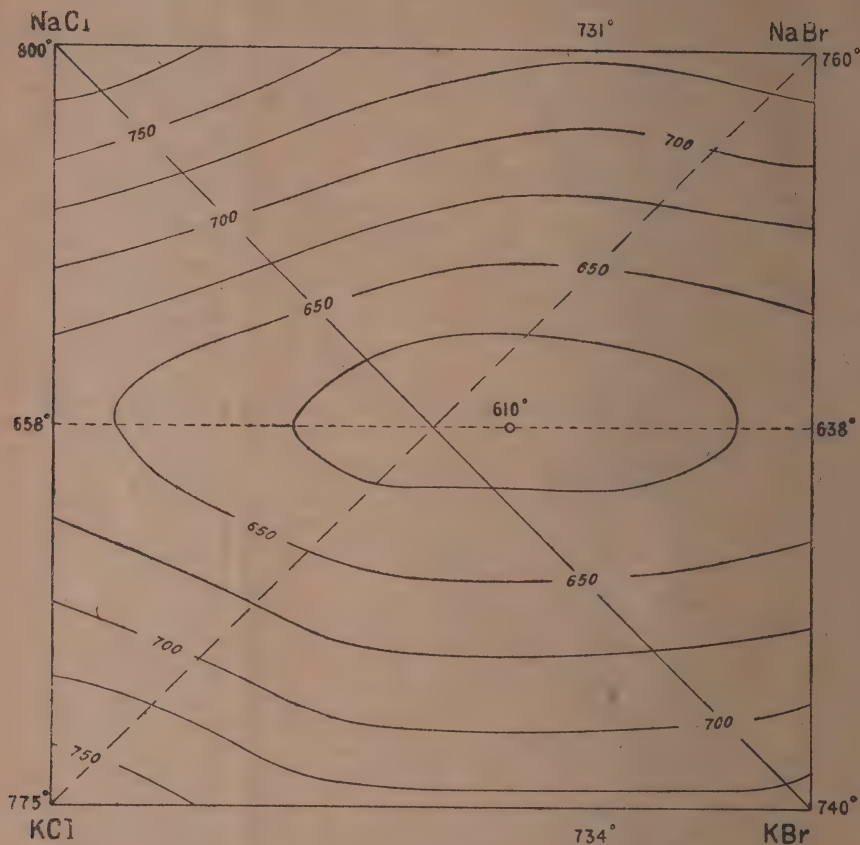


Рис. 17.

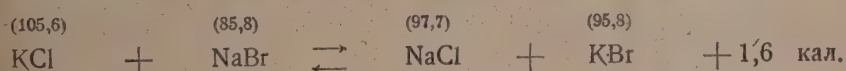
вблизи той же бинарной системы) и твердых растворов иодидов Na и K. Так стабильная диагональ, повидимому, является границей распространения твердых растворов иодидов (см. по этому поводу соображения Ваксберга), то участвующая в кристаллизации поверхность кристаллизации второй тройной системы на два упомянутых поля имеет минимальную точку (ок. 504°).

Взаимная система  $\text{KCl} + \text{NaBr} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KBr}$  (рис. 17 и фото 4.) Систему исследована мною (см. ниже). Все четыре бинарные системы, входящие в состав этой взаимной системы, представляют собою непрерывные твердые растворы с ми-

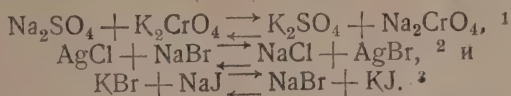
<sup>1</sup> А. Г. Бергман и Н. С. Домбровская, Ж. Р. Х. О. 61, 1451 (1929).



мом на кривой плавкости. Минимумы систем  $\text{NaCl—NaBr}$  и  $\text{KCl—KBr}$ , лежащих друг против друга, сдвинуты в сторону бромида. Минимумы двух других систем  $\text{Cl—KCl}$  и  $\text{NaBr—KBr}$  находятся в центральной части диаграмм плавкости. Последние две системы имеют более глубокие минимумы ( $658$  и  $638^\circ$ ), чем две первые ( $61$  и  $734^\circ$ ). Распада твердых растворов внутри взаимной системы не наблюдается, поэтому весь квадрат системы занят одним единственным полем кристаллизации непрерывных твердых растворов, образуемых всеми солями. Благодаря вышеупомянутому характеру кривых плавкости, противолежащих друг другу бинарных систем, поле кристаллизации взаимной системы имеет центральное углубление желобовидного характера, идущее от минимума бинарной системы  $\text{NaCl—KCl}$  к минимуму бинарной системы  $\text{NaBr—KBr}$ . В середине системы имеется сильно вытянутая в том направлении впадина с минимальной точкой всей системы  $610^\circ$ , сдвинутой ближе к бинарной системе  $\text{NaBr—KBr}$ . О характере диаграммы исследованной взаимной системы высказывал некоторые предположения Иенеке (1913, 1, с.). Именно, предполагал, что эта система должна иметь одно поле кристаллизации непрерывных твердых растворов, причем указывал, что нахождение минимальной точки всей системы более вероятно внутри квадрата системы, чем в минимальной точке бинарной системы  $\text{NaBr—KBr}$ . Как видно, высказанные им предположения вполне оправдываются. Характер процессов кристаллизации для взаимной системы с одним полем кристаллизации непрерывных твердых растворов сходен с таковым же для тройных систем с одним таким же полем. Если построить над квадратом системы две поверхности — начала и конца застывания, то каждая изотерма представится в виде гетерогенной ленты, состоящей из кривой солидуса, обращенной к более высоким температурам, кривой ликвидуса, обращенной к более низким температурам, и комплексом прямых, соединяющих сопряженные точки обеих кривых и дающих составы твердой и жидкой фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Характер диаграммы взаимной системы этого типа (с одной твердой фазой) был выведен Иенеке (1913, 1, с.) с помощью термодинамического потенциала сходным образом, как это было сделано Шрейнемакерсом (1, с.) для тройных систем с одной твердой фазой. Случай наличия у взаимной пары солей одной только твердой фазы, это отметил Иенеке, должен быть связан со сходством всех четырех солей в химическом отношении, причем как металлы ( $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ) так и кислоты ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) должны быть химически близки друг другу. В связи с этим, естественно, обменное разложение в системе не должно быть сдвинуто значительно в ту или другую сторону. Как показывают термохимические данные, обменная реакция



сопутствует с положительным эффектом в сторону образования пары  $\text{Cl} + \text{KBr}$  равным всего  $1,6$  калории. По классификации Бергмана и Домбровской (1929, 1, с.) такая система должна быть отнесена к классу собственных взаимных систем (подкласс А, тип I). Из системы этого рода до сих пор были исследованы экспериментально системы:



(О последней системе речь будет идти подробнее ниже).

В водном растворе взаимная система  $\text{KCl} + \text{NaBr} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KBr}$  была исследо-

<sup>1</sup> E. Fl a ch, Dissert., Leipzig, 1912. В этой системе, однако, наблюдаются существенные вращения в твердом состоянии.

<sup>2</sup> Н. С. Домбровская, проток. зас. Р. Ф.-Х. О. от 6/XII 1928 г.

<sup>3</sup> А. П. Обухов, Ж. О. Х. З, в. 7 (1933).

вана при 25° А. Г. Бергманом и Н. С. Домбровской<sup>1</sup>. Диаграмма равновесия этой системы в водном растворе имеет три поля кристаллизации: 1)  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2)  $\text{NaCl}$  и 3) твердых растворов  $\text{KCl}-\text{KBr}$  (рис. 19).

Взаимная система  $\text{KBr} + \text{NaJ} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{KJ}$  (рис. 20 и фото 5). Система исследована А. П. Обуховым (1. с.). Диаграмма плавкости этой системы весьма сходна с диаграммой только-что описанной системы  $\text{NaCl}-\text{KBr}$ . Здесь также четыре бинарных системы образуют непрерывные ряды твердых растворов с минимумом на кривой плавкости. Минимумы у противоположащих систем  $\text{KBr}-\text{KJ}$  и  $\text{NaBr}-\text{NaJ}$  сдвинуты более в сторону иодида, минимумы двух других бинарных систем находятся в средней части их диаграмм. Минимумы систем  $\text{NaJ}-\text{KJ}$  и  $\text{NaBr}-\text{KBr}$  лежат глубже (635 и 585°), чем минимумы двух других систем (665 и 650°), однако разница здесь выражена меньше, чем в предыдущей взаимной системе. В связи с этим, единственное поле кристаллизации непрерывных твердых растворов, которое имеется во взаимной системе  $\text{KBr}-\text{NaJ}$ , не имеет такого желобовидного характера, как у предыдущей системы.

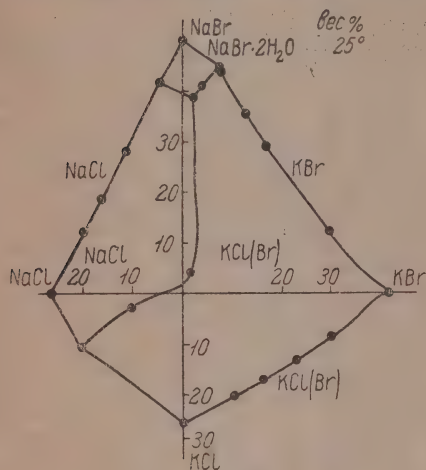


Рис. 18.

углубление в системе имеет овальную форму, вытянутую, хотя и в том же горизонтальном направлении, но в меньшей степени, по сравнению с системой  $\text{NaCl}-\text{KBr}$ . Центральный минимум внутри взаимной системы  $\text{KBr}-\text{NaJ}$  (548°) сдвинут более к бинарной системе  $\text{NaJ}-\text{KJ}$ . Наличие одной твердой фазы в этой взаимной системе было предсказано Иенеке (1913, 1. с.). Сдвиг обменного равновесия (в сторону образования  $\text{NaBr} + \text{KJ}$ ) выражен, как и у предыдущей взаимной системы, весьма слабо: термический эффект реакции составляет здесь всего 1,5 калории на эквивалент. Система должна быть отнесена к тому же классу просто-взаимных систем (подкласс А, тип I).

Если сопоставить между собою все три описанных взаимных системы: 1)  $\text{NaCl}-\text{KBr}$ , 2)  $\text{NaCl}-\text{KBr}$  и 3)  $\text{KBr}-\text{NaJ}$ , то можно видеть, что на характере диаграмм этих систем,

при наличии одинаковых катионов во всех системах, сказывается большая или меньшая химическая близость между собою анионов, в то время как близость друг другу хлориды и бромиды, с одной стороны, и бромиды и иодида, с другой, образуют одно поле кристаллизации непрерывных твердых растворов, хлориды и иодида, стоящие дальше друг от друга, образуют три твердых фазы (о разнице молекулярных объемов между хлоридами и бромиды см. при описании бинарных систем).

Внутренность призмы (четверные смеси). Исходя из характера бинарных систем, входящих в состав исследованной нами сложной взаимной системы

$\begin{matrix} \text{K} & \text{Cl} \\ \text{Br} & | \\ \text{Na} & \text{J} \end{matrix}$  Иенеке (1913, 1. с.) высказывал предположение, что внутри призмы должна образовываться пространственная область, в которой возможны две твердых фазы; вне этой области система должна характеризоваться всего одной твердой фазой. При этом Иенеке считал, что только одна из девяти бинарных систем призмы представляет собою эвтектическую систему, остальные же образуют непрерывные твердые растворы.

Так как в действительности, во-первых, две бинарных системы образуют эвтектики ( $\text{KCl}-\text{KJ}$  и  $\text{NaCl}-\text{NaJ}$ ), а во-вторых, внутри взаимной системы  $\text{NaCl}-\text{KJ}$  происходит распад твердых растворов  $\text{NaCl}-\text{KCl}$ , то в призме, на основании эх

<sup>1</sup> Технич. энцикл., Справочник, физ.-хим. вел., т. VII.



тов, следует ожидать пространственной области равновесия с тремя твердыми фазами.

Как показали результаты произведенных экспериментальных исследований, это предположение вполне оправдывается (см. ниже). Однако область равновесия с тремя

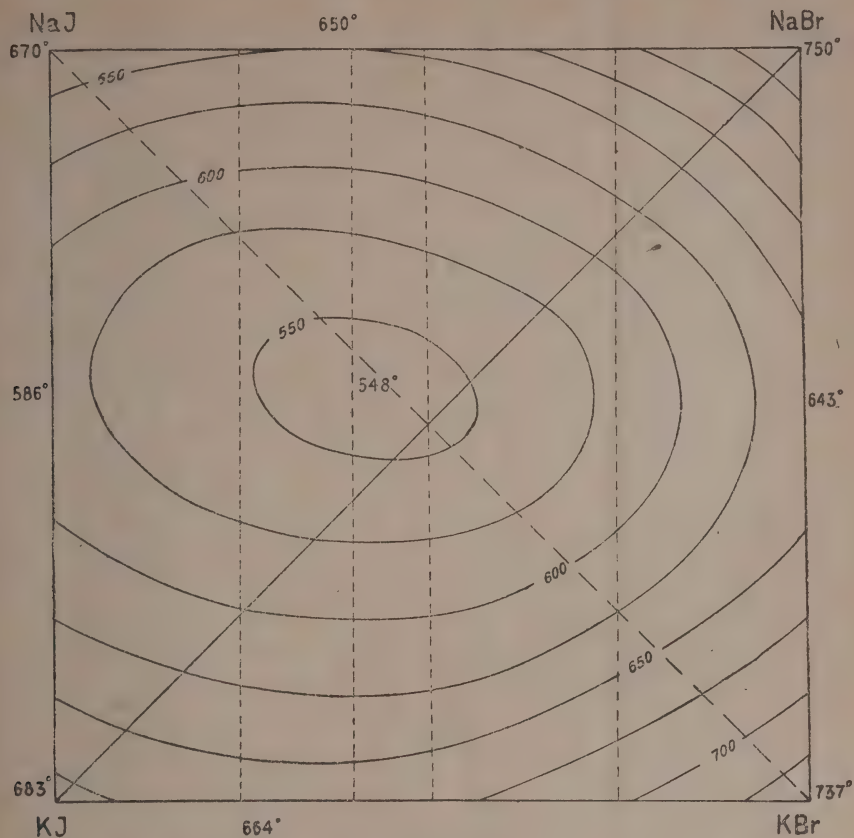


Рис. 19.

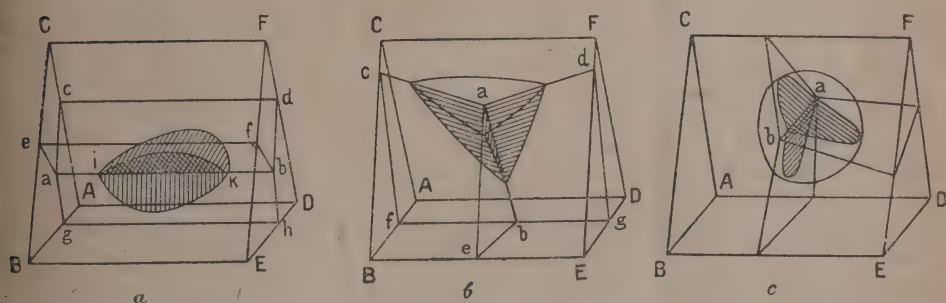


Рис. 20.

твердыми фазами не простирается, как будет видно дальше, через всю призму, и большая половина последней оказывается занятой областью непрерывных твердых растворов (областью полного изоморфизма).

Исследованная сложная взаимная система представляет собою таким образом сочетание двух типов, теоретически рассмотренных Иенке (1913, 1. с.), а именно: типа с одной твердой фазой и типа с тремя твердыми фазами.



Первый тип сложных взаимных систем, с одной твердою фазой,<sup>1</sup> характеризуется следующими признаками: внутренность призмы выполнена одним единственным объемом кристаллизации неограниченных твердых растворов. Каждой температуре отвечают две окружающие одна другую поверхности для твердых и жидких фаз, образующие вместе с заключенным между ними комплексом прямых, соединяющих сопряженные точки обеих поверхностей, изотермический гетерогенный слой. Поверхность ликвидус в таком слое обращена к более низким температурам, поверхность же солидус—к более высоким. При охлаждении все расплавленные смеси указанного типа дают только один интервал застывания.

Тип сложных взаимных систем с 3 твердыми фазами характеризуется тремя объемами кристаллизации, ограниченными друг от друга тремя пограничными поверхностями (поверхности кристаллизации двух твердых фаз, имеющими общую пограничную кривую (кривая равновесия жидких сплавов с тремя твердыми фазами) (см. рис. 22 на стр. 479).

Области солидус здесь расположены на гранях или ребрах призмы, области же ликвидус образуют внутри призмы кривые поверхности, доходящие до граней призмы или замыкающиеся раньше.<sup>2</sup>

Область равновесия с тремя твердыми фазами в исследованной сложной взаимной системе из галоидных солей натрия и галоидных солей калия начинается у бинарной взаимной системы  $KCl + NaJ \rightarrow NaCl + KJ$ , которая характеризуется тремя полями кристаллизации:  $NaCl$ ,  $KCl$  и твердых растворов иодидов натрия и калия (рис. 16). От этих полей исходят три объема кристаллизации отдельных твердых фаз, направляясь вглубь призмы; от кривых совместной кристаллизации двух твердых фаз: 1)  $NaCl + KCl$ ; 2)  $KCl +$  твердые растворы  $KJ - NaJ$  (или  $KJ$ ) и 3)  $NaCl +$  твердые растворы  $KJ - NaJ$ , берут начало три политермические пограничные поверхности (поверхности кристаллизации двух твердых фаз), разделяющие три упомянутые объема кристаллизации; три пограничные поверхности пересекаются по пограничной кривой (эвтектической кривой) равновесия с тремя твердыми фазами, берущей начало из эвтектической точки взаимной системы  $KCl - NaJ$  при  $504^\circ$ . Однако ни один из объемов кристаллизации, начинающихся у взаимной системы  $KCl - NaJ$ , не является замкнутым: на некотором расстоянии от квадрата  $KCl - NaJ$  в глубине призмы пограничные поверхности мало-помалу исчезают а с ними исчезают и объемы кристаллизации.

Внутренность призмы была исследована сечениями, перпендикулярными к трем угловым основаниям призмы и проходящими через ребро  $NaCl - KCl$  (см. ниже). Всего было исследовано четыре сечения, а именно сечения, отвечающие следующим молекулярным отношениям бромидов к иодидам: 1)  $\frac{0,25}{0,75}$ , 2)  $\frac{0,40}{0,60}$ , 3)  $\frac{0,50}{0,50}$  и 4)  $\frac{0,75}{0,25}$ . Назовем для краткости первое сечение 25-процентным, второе—40-процентным, третье—50-процентным и четвертое—75-процентным (подразумевая мол. % бромидов по отношению к иодиду) (рис. 21—24).

На 25% сечении (ближайшем к взаимной системе  $KCl - NaJ$ ) (рис. 21 на стр. 471) мы имеем еще все три пограничные поверхности, и диаграмма сечения сохраняет черты взаимной системы  $KCl - NaJ$ . Однако поверхность, разделяющая объемы кристаллизации, исходящие от полей  $KCl$  и твердых растворов  $NaJ - KJ$ , здесь уже не доходит до тройной системы  $KCl - KBr - KJ$ , исчезая на некотором расстоянии от последней; поверхность же, разделяющая объемы кристаллизации, отходящие от полей  $KCl$  и  $NaCl$ , вообще не доходит до ребра  $NaCl - KCl$ , так как эти соли образуют непрерывные твердые растворы, и во взаимной системе  $KCl - NaJ$  расщепление поля этих твердых растворов начинается лишь на некотором расстоянии от стороны квадрата  $NaCl - KCl$ . Оба диагональных разреза 25% сечения весьма

<sup>1</sup> Кроме цит. статьи Йенеке (1913), см. также работу N. Paragvano, *Equilibri in sistemi quaternari*, V. Gazz. Chim. Ital. 41 (II), 305—326 (1911).

<sup>2</sup> О процессах кристаллизации, кроме цит. статьи Йенеке (1913), см. также работу Paragvano, *Gazz. Chim. Ital.* 43 (I), 454—468; 469—487; 594—607 (1913).

жи на диагональные разрезы взаимной системы  $\text{KCl}—\text{NaJ}$ . Так, диагональ  $—0,75 \text{ KJ} \cdot 0,25 \text{ KBr}$  имеет две ветви, пересекающихся под углом при  $508—510^\circ$  (рис. 26), и сходна со стабильной диагональю  $\text{NaCl}—\text{KJ}$  взаимной системы; диагональ же  $\text{KCl}—0,25 \text{ NaBr} \cdot 0,75 \text{ NaJ}$  имеет три ветви, пересекающихся под углом при  $538$  и  $528^\circ$ , и сходна с метастабильной диагональю  $\text{KCl}—\text{NaJ}$  взаимной системы. Точка пересечения пограничной (эвтектической) кривой с  $25\%$  сечением взята по сравнению с положением эвтектической точки взаимной системы  $—\text{NaJ}$  и находится вблизи диагонали  $\text{NaCl}—0,75 \text{ KJ}—0,25 \text{ KBr}$  ( $508^\circ$ ).

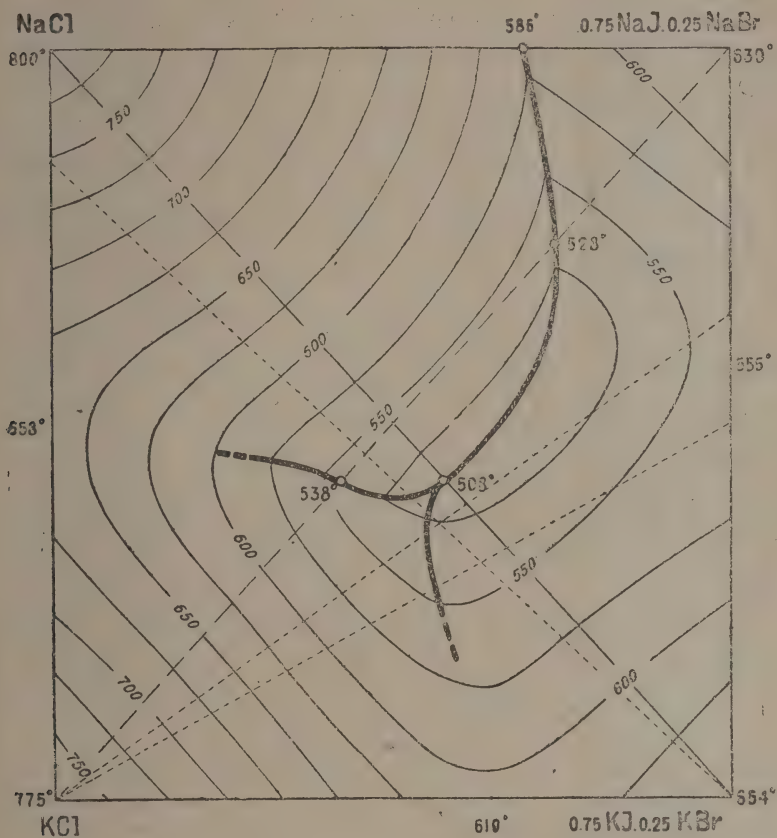


Рис. 21.

На  $40\%$  сечении (рис. 22) также еще сохраняются все три пограничных поверхности, однако уже значительно сокращенные в размерах. Поверхность, различающая объемы, исходящие от полей  $\text{NaCl}$  и твердых растворов  $\text{NaJ}—\text{KJ}$ , уже уходит здесь до тройной системы  $\text{NaCl}—\text{NaBr}—\text{NaJ}$ . Диагонали сохраняют прежний характер (рис. 31), т. е. диагональ  $\text{NaCl}—0,4 \text{ KBr} \cdot 0,6 \text{ KJ}$  имеет две ветви, пересекающиеся под углом (при  $524^\circ$ ), а диагональ  $\text{KCl}—0,4 \text{ NaBr} \cdot 0,6 \text{ NaJ}$  имеет три ветви, пересекающиеся под углом (при  $533$  и  $559^\circ$ ). Точка пересечения эвтектической кривой с  $40\%$  сечением призмы здесь оказывается перемещенной уже в область диагонали  $\text{NaCl}—0,4 \text{ KBr} \cdot 0,6 \text{ KJ}$ , и отходящая от нее пограничная поверхность, различающая объемы кристаллизации, отходящие от полей  $\text{KCl}$  и твердых растворов  $—\text{KJ}$ , уже лежит целиком выше упомянутой диагонали в верхнем треугольнике ( $511^\circ$ ).

На  $50\%$  сечении призмы (рис. 23) мы уже не имеем пограничных поверх-



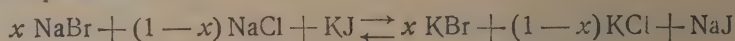
ностей, которые таким образом исчезают, вместе с разделяемыми ими объемами кристаллизации, между 40% и 50% сечениями призмы. Все разрезы 50% сечения призмы представляют собою плавные кривые и не состоят из нескольких ветвей (рис. 33—35). Однако на диагонали  $KCl - 0,5 NaBr, 0,5 NaJ$  имеется волнообразный изгиб, являющийся остатком срединной ветви соответствующих диагоналей предыдущих сечений призмы (рис. 29). На 50% сечении имеется температурный минимум (ок.  $537^\circ$ ), сдвинутый к средней части стороны  $0,5 NaBr, 0,5 NaJ, 0,5 KBr, 0,5 KJ$ .

75% сечение призмы (рис. 25) проходит уже через область полного морфизма и обнаруживает близкое сходство с соседней взаимной системой  $NaCl + KBr \rightleftharpoons NaBr + KJ$ , имеющей всего одно поле неограниченных твердых растворов. Все разрезы этого сечения представляют плавные кривые (рис. 36—38). Здесь также имеется температурный минимум внутри сечения ( $578^\circ$ ), сдвинутый к средней части стороны сечения  $0,75 NaBr, 0,25 NaJ - 0,75 KBr, 0,25 KJ$ .

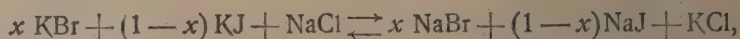
Как уже упоминалось, призма, изображающая сложную взаимную систему, может быть двумя диагональными плоскостями разбита на три тетраэдра, представляющие собой обособленные четверные системы, если диагональные плоскости проведены через стабильные диагонали боковых взаимных систем (стабильные диагональные плоскости).

Наша призма согласно этому, может быть разделена плоскостями  $NaCl - KJ - NaBr$  и  $NaCl - KJ - KBr$  на тетраэдры: 1) верхний  $NaCl - NaBr - NaJ - KJ$ , 2) средний (сплюснутый)  $NaCl - KJ - NaBr - KBr$  и 3) нижний  $KCl - KBr - KJ - NaCl$ . Однако из трех диагоналей боковых взаимных систем, определяющих стабильные плоскости, только диагональ  $NaCl - KJ$  может быть признана действительно стабильной (характеризуемой условным термическим эффектом обмена реакции, равным 3,1 калории); две же другие диагонали  $NaCl - KBr$  и  $NaBr - KJ$  характеризуются значительно меньшим термическим эффектом (1,6 и 1,5 кал.). „Стабильность“ поэтому вряд ли может иметь реальное значение. „Стабильность“ диагональных плоскостей  $NaCl - KJ - NaBr$  и  $NaCl - KJ - KBr$ , вследствие этого убывает от диагонали  $NaCl - KJ$  по направлению к диагоналям  $NaBr - KJ$  и  $NaCl - KBr$ .

Это убывание может быть характеризовано величиною условного термического эффекта реакций:



и



где  $x$  и  $1 - x$  представляют молекулярные доли двух солей в их смеси; для центральной линии (медианы) диагональной плоскости величина условного термического эффекта реакции равна среднему арифметическому из эффектов для боковых диагоналей.

Пользуясь терминологией для обыкновенных взаимных систем<sup>1</sup>, нашу систему можно обозначить как комбинированный тип из типа сложных необратимо-взаимных и сложных собственно-взаимных систем. Параллельно с убыванием „стабильности“ упомянутых выше диагональных плоскостей по направлению от диагонали  $NaCl - KJ$  уменьшается в нашей системе область распада твердых растворов, повышается взаимная растворимость смесей солей в твердом состоянии, как можно видеть, сопоставляя диаграммы отдельных сечений призмы. Распад твердых растворов внутри системы вообще подавляется по направлению к ребру  $NaBr - KJ$ , что вероятно можно поставить в связь с внедрением в смешанные кристаллы молекул бромидов, молекулярные объемы которых занимают промежуточное положение между молекулярными объемами хлоридов и иодидов (см. выше — бинарные системы) и повышением, вследствие этого, прочности образующихся твердых растворов.

<sup>1</sup> А. Г. Бергман и Н. С. Домбровская, 1929, 1. с.



Пограничная кривая (эвтектонидная кривая), изображающая равновесия сплавов с твердыми фазами, начинаясь в эвтектической точке взаимной системы — NaJ (при  $504^\circ$ ), направляется вглубь призмы несколько вверх, по направлению к углу NaBr (или точнее — к углу, прилежащему к NaBr взаимной системы — NaBr). Она начинается, таким образом, в нижнем тетраэдре, оканчивается же при среднем тетраэдре (между  $40\%$  и  $50\%$  сечениями призмы). Судя по температуре полного застывания некоторых сплавов, составы которых расположены из кривой на разных сечениях призмы (табл. 6, 8—10) температуры на пограничной кривой повышаются от начала ее на квадрате KCl — NaJ по направлению к углу призмы. (В точках пересечения с  $25\%$  и  $40\%$  сечениями, определенных оптически, пограничная кривая имеет температуры прибл.  $508$  и  $511^\circ$ .) Кривая идет, таким образом, „восходящий ход“, как и кривые равновесий с двумя твердыми фазами в тройных системах.

Пограничная кривая лежит целиком внутри изотермической поверхности  $525^\circ$ . Эта поверхность имеет форму сплюснутого мешка, оканчивающегося слепым концом в глубине призмы; другие изотермические поверхности (для более высоких температур), как видно на модели системы и на диаграммах сечений призмы, окружают эту поверхность, причем по мере увеличения их размеров части их уже отсекаются углами призмы. Все изотермические поверхности являются, таким образом, незамкнутыми: все они срезаны по крайней мере квадратом KJ — NaCl, который характеризуется минимальными температурами по сравнению с сечениями призмы и другими квадратами. Положение пограничной кривой и минимальных температур системы на квадрате KCl — NaJ определяет, таким образом, по преимуществу расположение всех изотермических поверхностей системы.

На пограничных поверхностях изотермы представляют кривые линии (как и на модели), проходящие более или менее параллельно друг другу: по расположению их ясно видно падение температур на всех трех пограничных поверхностях по направлению к пограничной кривой, по которой они пересекаются.

Переходя к характеристике процессов кристаллизации в системе, следует прежде всего напомнить о существовании двух областей кристаллизации, а именно: области неограниченной растворимости и области разрыва растворимости солей в твердом состоянии. Первая область занимает большую половину призмы, начинаясь приблизительно между  $40\%$  и  $50\%$  сечениями призмы и распространяясь по взаимной системе NaCl — KBr. Здесь мы имеем непрерывные твердые растворы четверного характера. Характер процессов кристаллизации и выпадающих твердых фаз в этой области будет, в общих чертах, сходен с описанным Яненеке для одного из его типов сложных взаимных систем (с одним твердолом фазой).<sup>1</sup>

Вторая область (область разрыва растворимости в твердом состоянии) прилежит к взаимной системе KCl — NaJ. В обеих тройных системах NaCl — NaBr — NaJ и KCl — KBr — NaJ область разрыва растворимости отграничена предельной линией (линии ограниченных тройных твердых растворов) от области полного изоморфизма. Эта предельная линия каждой из тройных систем внутрь призмы должна давать предельную поверхность ограниченных твердых растворов четверного характера, дающая составы обеих твердых фаз, находящихся в равновесии с жидкими сплавами соответствующей пограничной поверхности. Жидкие сплавы третьей взаимной поверхности, разделяющей области кристаллизации, исходящие от полей KCl и NaCl взаимной системы KCl — NaJ, также, вероятно, отделяют при застывании чистые компоненты NaCl и KCl, но твердые растворы с преобладанием NaCl или KCl. Весьма возможно, что предельные поверхности ограниченных твердых растворов четверного характера в нашей системе не представляют одну непрерывную поверхность, но выходят на квадраты боковых взаимных систем, и тогда в некоторых областях призмы будут кристаллизоваться твердые растворы тройного, или

<sup>1</sup> Jänelcke (l. c., 1913). См. также N. Parravano, Gazz. Chim. Ital. 41 (II), 326 (1911).

даже бинарного характера. Так, в объеме кристаллизации, берущем начало от твердых растворов  $\text{NaJ} - \text{KJ}$  взаимной системы  $\text{KCl} - \text{NaJ}$ , могут вблизи упомянутых системы кристаллизоваться почти чистые твердые растворы  $\text{NaJ} - \text{KJ}$ , к которым, однако, по мере удаления от квадрата  $\text{KCl} - \text{NaJ}$ , будут вероятно присоединяться еще бромиды, т. е. составы твердых фаз будут находиться на части квадрата  $\text{KBr} - \text{NaJ}$ , прилегающей к ребру  $\text{NaJ} - \text{KJ}$  (твердые растворы тройного характера). Точно также и в двух других объемах кристаллизации состав твердых фаз может быть различной степени сложности в зависимости от местонахождения жидкого сплава (ограниченные твердые растворы четверного характера, твердые растворы тройного характера и т. д.). Выяснить подробнее все эти вопросы могут лишь специальные экспериментальные исследования.

В заключение следует указать, что описанная выше структура области разрыва растворимости в твердом состоянии нашей системы, характеризующая существованием трех пограничных поверхностей, пересекающихся по одной пограничной кривой, в области неограниченной растворимости дополняется еще скрытой структурой, обусловленной существованием поверхностей минимальных температур, которые являются часто непосредственным продолжением пограничных поверхностей. Если минимум на кривой плавкости непрерывных твердых растворов бинарной системы можно рассматривать как зачаток эвтектической точки системы с разрывом растворимости в твердом состоянии, то линия минимумов, соединяющая минимумы в тройной системе, называемая непреходимой для путей кристаллизации линией, может считаться зачатком кривой равновесия двух твердых фаз с расплавом. Так во взаимной системе  $\text{NaCl} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{KCl}$  (рис. 17) от четырех минимумов бинарных систем исходят четыре минимальные линии, направляющиеся к центральному минимуму системы. При наличии более резко выраженной склонности компонентов к разрыву растворимости, этот последний минимум мог бы вероятно, дифференцироваться на две тройных невариантных точки (при трех независимых компонентах в равновесии с жидкой и парообразной фазами может быть не более трех твердых). Однако минимальные линии, исходящие от бинарных систем  $\text{NaCl} - \text{NaBr}$  и  $\text{KCl} - \text{KBr}$ , выражены настолько слабо (об этом можно судить по кривизне изотерм, пересекающих минимальные линии), что, скорее, первым проявлением склонности к разрыву растворимости здесь было бы образование одной эвтектической линии, идущей от минимальных точек бинарных систем  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  и  $\text{NaBr} - \text{KBr}$ .

От минимальных линий на гранях призмы и исходят внутрь последней в большей или меньшей степени выраженные минимальные поверхности, пересекающиеся между собою внутри призмы и переходящие иногда в пограничные поверхности (здесь скрытая структура уже переходит в явную). Ограниченные минимальные поверхности части системы характеризуются замкнутым комплексом путей кристаллизации, не переходящих через поверхности минимальных температур (пути кристаллизации обращены к ним своею выпуклостью); эти области можно рассматривать как зачатки объемов кристаллизации отдельных твердых фаз.

### Прибавление

Во введении к настоящей работе было сказано, что полная политермическая диаграмма сложной взаимной системы из шести солей может быть построена лишь в четырехмерном пространстве. Здесь мы покажем, каким путем может быть осуществлено такое построение.

Для построения четырехмерной диаграммы „состав — свойство“ сложной взаимной системы рассматриваемого типа мы воспользуемся комбинацией метода изображения составов сложных взаимных систем Иенеке (трехгранная призма) и метода Шуте<sup>1</sup> и Бёке,<sup>2</sup> применяемого для изображения пятикомпонентных составов

<sup>1</sup> P. H. Schoute, *Mehrdimensionale Geometrie*, Leipzig 1902—1905.

<sup>2</sup> H. E. Boeke, *N. Jahrb. f. Miner. etc.*, II Bd. 109 (1916).



ледний метод может быть применен с успехом не только для изображения пятикомпонентных смесей, но и в ряде других случаев, когда требуется построение диаграммы в пространстве четырех измерений, например построение диаграммы „четырекомпонентные составы — температура“. Для построения диаграммы по методу Шуте — Бёке берутся в пространстве четырех измерений четыре взаимно-перпендикулярных координат, имеющих общее начало в некоторой точке; по направлениям этих координат от начала координат откладываются значения четырех переменных величин, лежащих изображению; значение пятой переменной (изображаемой в начале координат) получают как функцию всех остальных переменных или же только некоторых из них.<sup>1</sup> Таким путем могут быть построены диаграммы пятикомпонентных смесей, диаграммы „состав — свойство“ для четырехкомпонентных смесей, диаграммы „состав — два свойства“ для трехкомпонентных смесей и т. д.<sup>2</sup>

Полученные посредством описанных выше построений точки в четырехмерном пространстве (имеющие четыре или, в частных случаях, меньше, чем четыре координаты) затем проектируются (ортогонально) на четыре плоскости, проведенные из попарно взятых осей координат.<sup>3</sup> Эти плоскости проекций затем располагаются в одной плоскости последовательно вокруг начала координат, так что четыре оси координат образуют крест. Таким образом, каждая точка четырехмерной системы изображается на плоскости посредством четырех точек (в четырех квадратах плоской фигуры).

Если воспользоваться для изображения политермы сложной взаимной системы шести солей (являющейся специальным случаем четверной системы) системой трех взаимно-перпендикулярных осей координат, то призма составов получает вид трехгранной прямоугольной призмы, имеющей в основании равнобедренный прямоугольный треугольник, причем две боковые грани ее остаются квадратами, третья превращается в прямоугольник иной формы.

Если мы желаем сохранить трехгранную призму Иенке с равносильным основанием, то приходится брать оси координат в пространстве трех измерений под неодинаковыми углами, а именно: две оси мы берем под углом в  $60^\circ$ , третью под углом в  $90^\circ$  к двум первым, четвертую же под прямым углом ко всем трем первым осям. Три первые оси служат нам для изображения составов сложной взаимной системы, по четвертой же мы откладываем температуру. Иными словами, мы из каждой точки призмы восстанавливаем перпендикуляр (по направлению четвертой оси), изображающий т. пл. соответствующей смеси; разумеется, таким путем могут быть изображены и другие температурные превращения (распад твердых растворов при охлаждении, полиморфные превращения и т. д.). Полученные таким путем точки в четырехмерном пространстве мы проектируем, как и в методе Шуте — Бёке (параллельно двум осям, не лежащим в плоскости проекции), на четыре плоскости, проведенные через попарно взятые оси координат. Сопоставление четырех плоскостей проекций в одной плоскости вокруг общего начала координат представлено на рис. 25. Так как на полученных четырех проекциях шестая соль не имеет изображения, то для изображений ее на чертеже с центром намечена сверху еще пара дополнительных проекций. Эта дополнительная проекция, вообще говоря, не является необходимой: можно пользоваться, смотря по обстоятельствам, либо первой парой, либо второй.

<sup>1</sup> Или наоборот: в начале координат можно изобразить фактор (компонент), имеющий какую-нибудь величину; тогда остальные переменные (или только некоторые из них) будут изображаться на осях координат как функции этой величины.

<sup>2</sup> Примеры подобных построений можно найти в след. работах и сообщениях: Kitei, Z. anorg. Chem., 100, 95 (1917); Н. С. Курнаков, В. И. Николаев и В. Г. Углицев, Испарение морской воды etc. Докл. на I Всес. конф. по физ.-хим. анализу, 1933; А. Макаров, Равновесия в рассолах озер Кулундин. степи. Докл. на I Конф. по физ.-хим. анализу, 1933.

<sup>3</sup> Всего через 4 оси координат, взятые попарно, можно провести 6 плоскостей. Для построения диаграмм по методу Шуте — Бёке из этих 6 плоскостей берутся 4.



Пользуясь описанной выше схемой изображения, мы даем здесь изображение  
древа кристаллизации для четверных смесей нашей сложной взаимной системы

Это древо имеет в нашем случае исключительно простой вид, так как пред-  
влено только одной кривой совместной кристаллизации трех твердых фаз, беру-  
начало в эвтектической точке взаимной системы  $\text{NaCl} - \text{KJ}$ . Для построения э-  
кривой взяты точки пересечения ее с двумя сечениями, исследованными в  
призмы, а также эвтектическая точка системы  $\text{NaCl} - \text{KJ}$ .

Координаты трех точек кривой следующие ( $\text{Na} + \text{K} = 100$ ;  $\text{Cl} + \text{Br} + \text{J} = 100$ ):

- |                              |  |  |
|------------------------------|--|--|
| I. $t^\circ = 504^\circ$ ;   | $\text{Na} + \text{K} = 37 + 63$ ;     | $\text{Cl} + \text{Br} + \text{J} = 53,5 + 0 + 46,5$ |
| II. $t^\circ = 508^\circ$ ;  | $\text{Na} + \text{K} = 42,5 + 57,5$ ; | $\text{Cl} + \text{Br} + \text{J} = 43 + 14 + 43$    |
| III. $t^\circ = 511^\circ$ ; | $\text{Na} + \text{K} = 45 + 55$ ;     | $\text{Cl} + \text{Br} + \text{J} = 37 + 25 + 38$    |

Как видно из рисунка, изображаемая кривая получает различный вид на  
дельных проекциях (секторах), причем на проекциях, заключающих температу-  
ось, наглядно отражается „восходящий“ ход этой кривой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика работы.** При исследовании системы был применен метод плавко-  
в том виде, в каком он применяется обычно в Химическом ин-те Академии н-  
(подробное описание методики см. в работах по исследованию равновесий в от-  
ствии растворителя, произведенных рядом лиц под руководством А. Г. Бергман-  
Термопары применялась нихром — константан. Плавление велось в пробирках  
тугоплавкого стекла. Соли для плавления употреблялись химически чистые пред-  
рительно прокаленные для удаления воды. Температуры выделения первых крист-  
лов определялись визуально, при перемешивании сплава.

Для исследования всей системы был применен почти исключительно визу-  
ный метод (определение температуры появления первой твердой фазы); лишь  
некоторых точек были определены температуры полного застывания сплавов (мето-  
кривых охлаждения).

Внутренность призмы исследовалась, как уже упоминалось, с помощью сече-  
перпендикулярных к треугольным основаниям призмы и проходящих через ре-  
 $\text{NaCl} - \text{KCl}$ . В каждом сечении исследовались диагональные разрезы и некото-  
другие разрезы, необходимые для построения диаграммы сечений. Точки для ис-  
дования на разрезах брались обычно через 5 молекулярных процентов.<sup>2</sup>

### Описание разрезов

1. Сечение призмы — 25% мол. бромидов (рис. 25 стр. 486).

Диаграмма диагонального разреза  $\text{NaCl} - 0,75 \text{ KJ} - 0,25 \text{ KBr}$  состоит из д-  
ветвей, пересекающихся под углом при  $508^\circ$  и 42,5 мол. %  $\text{NaCl}$  (табл. 2).

Диаграмма диагонального разреза  $\text{KCl} - 0,75 \text{ NaJ} - 0,25 \text{ NaBr}$  состоит из трех

<sup>1</sup> См. работы А. Г. Бергмана и Т. А. Генке, А. П. Палкина, А. П. Ростк-  
ского, В. П. Радищева и др. Ж. Р. Х. О. (1926—1930).

<sup>2</sup> Предварительные расчеты для этого производились обычно следующим образом:  
определений навески исходной смеси солей состава  $x \text{ AK} \cdot y \text{ BL} \dots (1 - x - y) \text{ DM}$ , взятой в  
личестве, необходимом для нормального погружения термопары, вычислялось эквивалент-  
количество добавляемой смеси солей состава  $x' \text{ A}' \text{ K}' \cdot y' \text{ B}' \text{ L}' \dots (1 - x' - y') \text{ DM}'$  (и-  
тральная точка соответствующего разреза — 50%). При умножении последнего количеств-  
числа  $\frac{5}{95}$ ,  $\frac{10}{90}$ ,  $\frac{15}{85}$ , и т. д. получаются количества добавляемой смеси, необходимые для  
лучения вместе с исходной смесью шихты, в которой содержание добавляемой смеси б-  
5, 10, 15 и т. д. мол. %. (В формулах  $\text{AK}$ ,  $\text{A}' \text{ K}'$  и т. д. обозначают соли;  $x$ ,  $y$ ,  $x'$ ,  $y'$  и т.  
молекулярные доли солей.) Указанным способом предварительных расчетов можно пользова-  
и в том случае, если одна из смесей гигроскопична; лишь при гигроскопичности об-  
смесей применение его встречает затруднения.

и, пересекающихся под углом при  $528^{\circ}$  и (25,5% мол. KCl) и  $538^{\circ}$  (57,5 мол. % NaCl). Максимум на срединной ветви достигает  $550^{\circ}$ . Температура полного застывания сплава с 50% KCl одинакова с температурой застывания сплава с 40% NaCl стабильной диагонали и равна  $505^{\circ}$  (табл. 3).

ТАБЛИЦА 2

Диагональ NaCl — 0,75 KJ.0,25 KBr (стабильная) (см. рис. 26)

№ точек	Мол. % NaCl	t° выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % NaCl	t° выдел. первых крист.	t° полн. заст.
1	0	652	9	40	518	505
2	5	636	10	45	520	—
3	10	620	11	50	546	—
4	15	603	12	55	572	—
5	20	586	13	60	598	—
6	25	569	14	65	620	—
7	30	554	15	70	645	—
8	35	534	16	75	672	—

ТАБЛИЦА 3

Диагональ KCl — 0,75 NaJ.0,25 NaBr (метастабильная) (см. рис. 26)

№ точек	Мол. % KCl	t° выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % KCl	t° выдел. первых крист.	t° полн. заст.
1	0	630	9	40	549	—
2	5	614	10	45	550	—
3	10	594	11	50	547	505
4	15	572	12	55	542	—
5	20	552	13	60	550	—
6	25	531	14	65	579	—
7	30	539	15	70	602	—
8	35	546	16	75	634	—

Разрез  $\alpha$ , повидимому, состоит из двух ветвей, пересекающихся под тупым углом при  $542^{\circ}$  (42,5% мол. KCl) (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Разрез  $\alpha$ : 0,5/0,75 NaJ.0,25 NaBr }  
0,5/0,75 KJ .0,25 KBr }  $\leftarrow$  KCl

(см. рис. 27)

№ точек	Мол. % KCl	t° выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % KCl	t° выдел. первых крист.
1	0	564	5	40	542
2	15	552	6	45	549
3	25	545	7	50	563
4	35	542	8	60	602

Разрез *b* также, повидимому, состоит из двух ветвей, пересекающихся под тупым углом при  $523^{\circ}$  (44 мол. % KCl) (табл. 5).

Разрез *c* имеет две ветви [возможно, что между 45 и  $47,2$  мол. % смеси KCl + NaCl имеется еще весьма короткая третья ветвь] (табл. 6).

ТАБЛИЦА 5

Разрез *b*:  $0,65/0,75$  NaJ.  $0,25$  NaBr }  $\leftarrow$  KCl  
 $0,35/0,75$  KJ.  $0,25$  KBr }

(см. рис. 28)

№ точек	Мол. % KCl	t° выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % KCl	t° выдел. первых крист.
1	0	563	7	45	526
2	10	541	8	47,5	534
3	20	527	9	50	542
4	30	523	10	55	562
5	40	523	11	60	585
6	42,6	523			

ТАБЛИЦА 6

Разрез *c*:  $0,75$  KJ.  $0,25$  KBr  $\leftarrow$   $0,15$  KCl.  $0,85$  NaCl (см. рис. 29)

№ точек	Мол. % смеси KCl + NaCl	t° выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % смеси KCl + NaCl	t° выдел. первых крист.	t° полн. заст.
1	0	656	7	42,5	528	—
2	25	581	8	45	520	—
3	30	568	9	47,5	518	508
4	35	558	10	50	526	—
5	37,5	544	11	55	549	—
6	40	535	12	60	570	—

Разрезы *a*, *b* и *c* имели целью установить наличие или отсутствие на I сечении призмы пересечения с пограничной поверхностью между объемами кристаллизации берущими начало от полей KCl и твердых растворов NaJ — KJ взаимной системы KCl — NaJ. Судя по тому, что таковое пересечение имеется со II сечением призмы (40% бромидов) (см. разрез *a*, рис. 32), оно тем более вероятно для I сечения (25% бромидов). Однако сделанные здесь разрезы (*a* и *b*) не особенно наглядны, что, повидимому, объясняется слишком тупым углом пересечения ветвей (одна из ветвей лежит горизонтально в месте их пересечения). Почти такую же картину имеет разрез, сделанный в сечении с 12,5 мол. % бромидов (I-а сечение призмы) и приведенный ниже.

I-а сечение призмы — 12,5 мол. % бромидов (табл. 7).

II сечение призмы — 40 мол. % бромидов (рис. 22)

Диаграмма диагонального разреза  $0,4$  KBr.  $0,6$  KJ  $\leftarrow$  NaCl состоит из двух ветвей, пересекающихся при  $524^{\circ}$  (43,5% NaCl). Полное застывание 50% сплава — при  $513^{\circ}$  (табл. 8).



Диаграмма диагонального разреза  $0,4 \text{ NaBr} \cdot 0,6 \text{ NaJ} \leftarrow \text{KCl}$  состоит из трех ветвей, пересекающихся под углом при  $559^\circ$  (26 мол. %  $\text{KCl}$ ) и при  $553^\circ$  (5 мол. %  $\text{KCl}$ ). Максимум на срединной ветви достигает  $565^\circ$  (табл. 9).

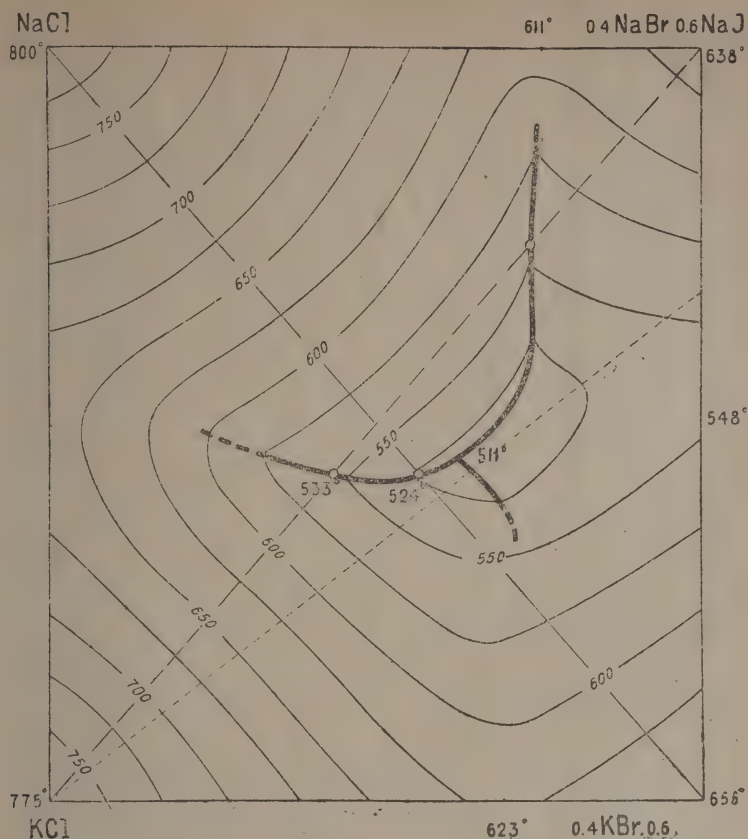


Рис. 22.

Диаграмма ликвидус разреза  $a$  состоит из двух ветвей, пересекающихся под углом при  $514^\circ$  (35 мол. %  $\text{KCl}$ ). Разрез был сделан с целью выяснить присутствие в области II сечения призмы пограничной поверхности, разделяющей объемы кри-

ТАБЛИЦА 7

Разрез:  $0,5/0,875 \text{ NaJ} \cdot 0,125 \text{ NaBr}$  }  $\leftarrow \text{KCl}$   
 $0,5/0,875 \text{ KJ} \cdot 0,125 \text{ KBr}$  }

(см. рис. 30)

№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.
1	0	571	6	42,5	540
2	15	559	7	45	539—40
3	25	553	8	47,5	540
4	35	545	9	50	546
5	40	543	10	60	585

сталлизации, исходящие от полей  $\text{KCl}$  и твердых растворов  $\text{NaJ} - \text{KJ}$  взаимной системы  $\text{KCl} - \text{NaJ}$ . Судя по ясному пересечению двух ветвей диаграммы, эта пограничная поверхность пересекается  $\Pi$  сечением призмы (табл. 10).

ТАБЛИЦА 8

Диагональ 0,4  $\text{KBr}$ , 0,6  $\text{KJ} \leftarrow \text{NaCl}$  (стабильная) (см. рис. 31)

№ точек	Мол. % $\text{NaCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % $\text{NaCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	$t^\circ$ полн. заст.
1	0	656	6	40	533	—
2	10	622	7	45	533	—
3	20	589	8	50	559	513
4	30	559	9	60	606	—
5	35	545	10	70	654	—

ТАБЛИЦА 9

Диагональ 0,4  $\text{NaBr}$ , 0,6  $\text{NaJ} \leftarrow \text{KCl}$  (метастабильная) (см. рис. 31)

№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	$t^\circ$ полн. заст.
1	0	638	6	40	565	—
2	10	604	7	50	558	514
3	20	574	8	55	556	—
4	25	563	9	60	571	—
5	30	562	10	70	620	—

ТАБЛИЦА 10

Разрез  $\alpha$ : 0,325/0,6  $\text{KJ}$ , 0,4  $\text{KBr}$  }  $\rightarrow \text{KCl}$   
 0,675/0,6  $\text{NaJ}$ , 0,4  $\text{NaBr}$  }  
 (см. рис. 32)

№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	$t^\circ$ полн. заст.	№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	$t^\circ$ полн. заст.
1	25	520	—	6	50	565	—
2	30	517	—	7	55	580	—
3	35	514	—	8	60	608	516
4	40	531	—	9	65	629	517
5	45	546	516				

III сечение призмы — 50 мол. % бромидов (рис. 23)

Диаграмма разреза  $0,5 \text{ KJ} \cdot 0,5 \text{ KBr} \leftarrow \text{NaCl}$  представляет плавную кривую; глубоким впрочем, минимумом, отвечающим  $546^\circ$  (45 мол. % NaCl) (табл. 11).

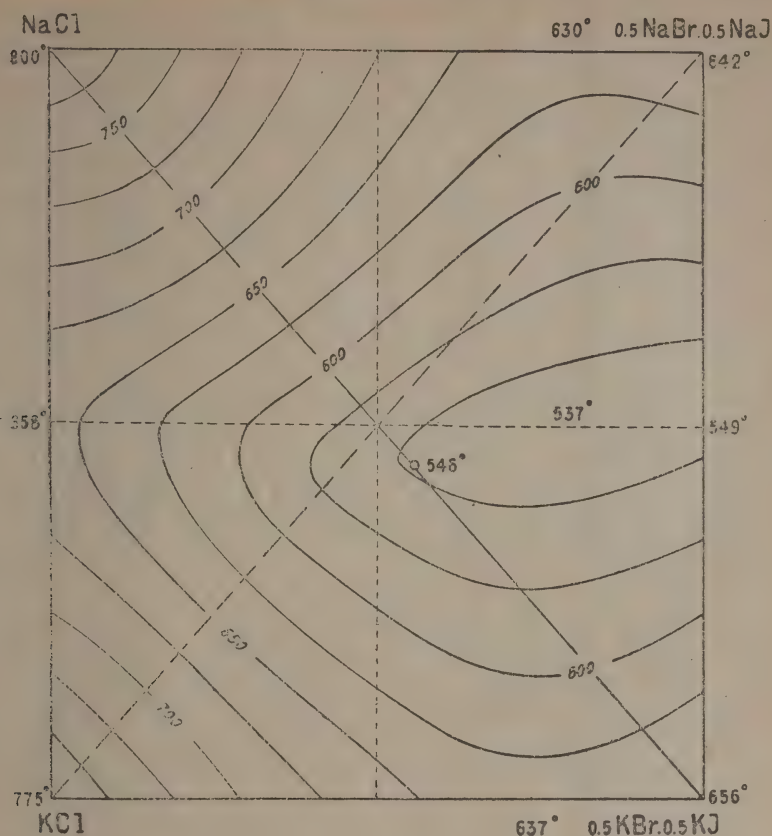


Рис. 23.

Диаграмма разреза  $0,5 \text{ NaJ} \cdot 0,5 \text{ NaBr} \leftarrow \text{KCl}$  представляет плавную кривую; однако ближе к концу ( $0,5 \text{ KJ} \cdot 0,5 \text{ KBr}$ ) на ней имеется волнообразный изгиб,

ТАБЛИЦА 11

Диагональ  $0,5 \text{ KJ} \cdot 0,5 \text{ KBr} \leftarrow \text{NaCl}$  („стабильная“) (см. рис. 33)

№ точек	Мол. % NaCl	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % NaCl	$t^\circ$ выдел. первых крист.	$t^\circ$ полн. заст.
1	0	655	9	40	553	—
2	5	649	10	45	546	—
3	10	625	11	50	562	523
4	15	610	12	55	588	—
5	20	597	13	60	613	—
6	25	582	14	65	635	—
7	30	570	15	70	665	—
8	35	560	16	75	684	—



ТАБЛИЦА 12

Диагональ 0,5 NaJ.0,5 NaBr  $\leftarrow$  KCl („метастабильная“) (см. рис. 33)

№ точек	Мол. % KCl	t° выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % KCl	t° выдел. первых крист.
1	0	641	9	40	574
2	5	630	10	45	569
3	10	616	11	50	562
4	15	606	12	55	563
5	20	595	13	60	577
6	25	587	14	65	597
7	30	583	15	70	621
8	35	579	16	75	642

который, очевидно, является остатком срединной ветви предыдущих метастабильных диагональных разрезов (I и II сечения призмы). Этот волнообразный изгиб лежит между точкой изгиба кривой, отвечающей 590° (ок. 22 мол. % KCl) и минимальной точкой кривой, отвечающей 560° (52,5 мол. % KCl) (табл. 12).

Диаграмма разреза  $\alpha$  представляет плавную кривую с минимумом при 53 (20 мол. % смеси 0,5 NaCl.0,5 KCl) (табл. 13).

ТАБЛИЦА 13

Разрез  $\alpha$ :  $\left. \begin{array}{l} 0,25 \text{ NaJ} \\ 0,25 \text{ NaBr} \\ 0,25 \text{ KJ} \\ 0,25 \text{ KBr} \end{array} \right\} \leftarrow \left\{ \begin{array}{l} 0,5 \text{ NaCl} \\ 0,5 \text{ KCl} \end{array} \right.$  (см. рис. 34)

№ точек	Мол. % смеси	t° выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % смеси	t° выдел. первых крист.
1	0	559	5	40	545
2	10	545	6	50	562
3	20	537	7	60	580
4	30	540	8	70	599

ТАБЛИЦА 14

Разрез  $\beta$ :  $\left\{ \begin{array}{l} 0,5 \text{ NaCl} \\ 0,25 \text{ NaJ} \\ 0,25 \text{ NaBr} \end{array} \right. \leftarrow \left\{ \begin{array}{l} 0,5 \text{ KCl} \\ 0,25 \text{ KJ} \\ 0,25 \text{ KBr} \end{array} \right.$  (см. рис. 35)

№ точек	Мол. % смеси	t° выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % смеси	t° выдел. первых крист.
1	0	680	6	45	585
2	10	660	7	50	562
3	20	640	8	55	560
4	30	620	9	60	566
5	40	595	10	70	589

Диаграмма разреза *b* — плавная кривая с минимумом при  $560^{\circ}$  (55 мол. % смеси  $\text{KCl} \cdot 0,25\text{KBr} \cdot 0,25\text{KJ}$ ); однако на кривой, так же как и на диагонали  $0,5\text{NaJ} \cdot \text{NaBr} - \text{KCl}$ , имеется небольшой волнообразный изгиб, обусловленный пересечением гка объема кристаллизации, исходящего от поля  $\text{NaCl}$  взаимной системы  $\text{KCl} -$  (табл. 14).

#### IV сечение призмы — 75 мол. % бромидов (рис. 24)

Диаграмма разреза  $0,75\text{KBr} \cdot 0,25\text{KJ} \leftarrow \text{NaCl}$  представляет плавную кривую с минимумом, отвечающим  $583^{\circ}$  (45 мол. %  $\text{NaCl}$ ) (табл. 15).

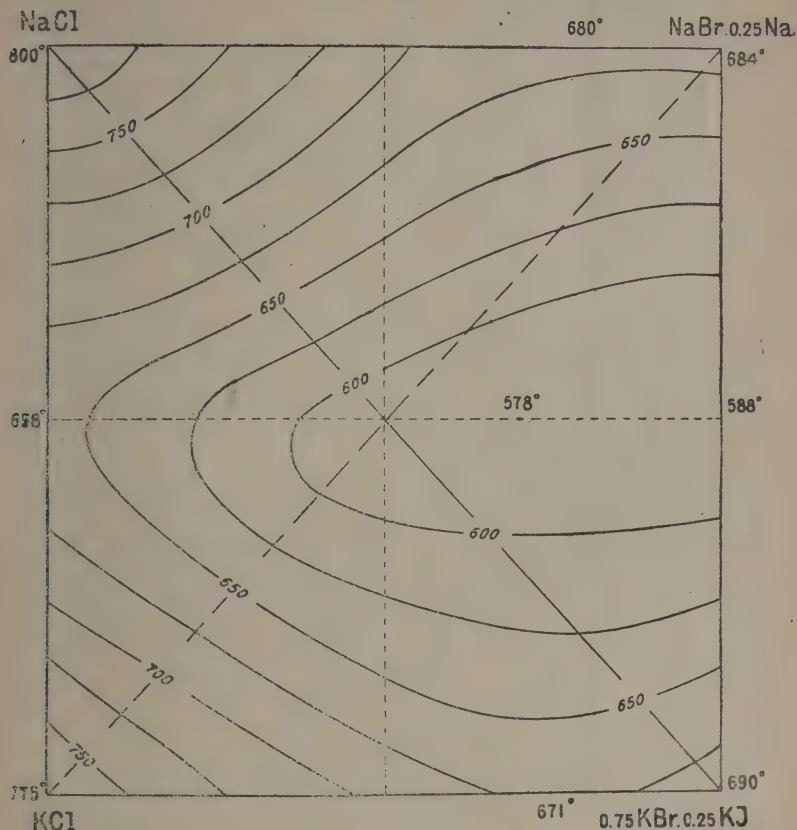


Рис. 24.

ТАБЛИЦА 15

Диагональ  $0,75\text{KBr} \cdot 0,25\text{KJ} \leftarrow \text{NaCl}$  (см. рис. 36)

№ точек	Мол. % $\text{NaCl}$	$t^{\circ}$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % $\text{NaCl}$	$t^{\circ}$ выдел. первых крист.
1	0	690	9	40	588
2	5	674	10	45	583
3	10	660	11	50	588
4	15	645	12	55	602
5	20	632	13	60	622
6	25	621	14	65	645
7	30	611	15	70	668
8	35	598	16	75	690

Диаграмма разреза  $0,75 \text{ NaBr} \cdot 0,25 \text{ NaJ} \leftarrow \text{KCl}$  представляет плавную кривую с минимумом при  $580^\circ$  (52 мол. %  $\text{KCl}$ ) (табл. 16).

ТАБЛИЦА 16

Диагональ  $0,75 \text{ NaBr} \cdot 0,25 \text{ NaJ} \leftarrow \text{KCl}$  (см. рис. 37)

№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.
1	0	684	9	40	593
2	5	670	10	45	587
3	10	558	11	50	581
4	15	645	12	55	583
5	20	634	13	60	598
6	25	623	14	65	617
7	30	614	15	70	639
8	35	603	16	75	660

ТАБЛИЦА 17

Разрез  $a$ :  $0,5/0,75 \text{ NaBr} \cdot 0,25 \text{ NaJ}$  }  $\leftarrow$  {  $0,5 \text{ NaCl}$   
 $0,5/0,75 \text{ KBr} \cdot 0,25 \text{ KJ}$  } {  $0,5 \text{ KCl}$  (см. рис. 38)

№ точек	Мол. % смеси $\text{NaCl} + \text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % смеси $\text{NaCl} + \text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.
1	0	588	5	40	580
2	10	583	6	50	587
3	20	580	7	60	596
4	30	578	8	70	608

ТАБЛИЦА 18

Разрез  $b$ :  $0,5 \text{ NaCl}$  }  $\leftarrow$  {  $0,5 \text{ KCl}$   
 $0,5/0,75 \text{ NaBr} \cdot 0,25 \text{ NaJ}$  } {  $0,5/0,75 \text{ KBr} \cdot 0,25 \text{ KJ}$   
 (см. рис. 39)

№ точек	Мол. % смеси	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % смеси	$t^\circ$ выдел. первых крист.
1	0	710	5	40	610
2	10	690	6	50	589
3	20	665	7	60	599
4	30	636	8	70	616

Диаграмма разреза  $a$  представляет плавную кривую с минимумом при  $578^\circ$  (28 мол. % смеси  $0,5 \text{ NaCl} \cdot 0,5 \text{ KCl}$ ) (табл. 17).

Разрез  $b$  — плавная кривая с минимумом при  $588^\circ$  (51,5 мол. % смеси  $0,5 \text{ KCl} \cdot 0,5/0,75 \text{ KBr} \cdot 0,25 \text{ KJ}$ ) (табл. 18).

Взаимная система  $\text{KCl} + \text{NaBr} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KBr}$  (рис. 18).



Диагональный разрез  $\text{KBr} - \text{NaCl}$  представляет плавную кривую с минимумом  $610^\circ$  (51,5 мол. %  $\text{NaCl}$ ) (табл. 19).

ТАБЛИЦА 19

Диагональ  $\text{KBr} - \text{NaCl}$  (см. рис. 40)

№ точек	Мол. % $\text{NaCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % $\text{NaCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.
1	0	728	9	40	630
2	5	710	10	45	620
3	10	704	11	50	611
4	15	690	12	55	613
5	20	678	13	60	630
6	25	663	14	65	649
7	30	649	15	70	669
8	35	639	16	75	691

ТАБЛИЦА 20

Диагональ  $\text{NaBr} - \text{KCl}$  (см. рис. 41)

№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % $\text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.
1	0	745	8	45	611
2	15	694	9	50	612
3	20	675	10	55	621
4	25	663	11	60	632
5	30	646	12	65	643
6	35	633	13	70	665
7	40	621	14	75	680

ТАБЛИЦА 21

Разрез  $a$ :  $0,5 \text{ NaBr} \cdot 0,5 \text{ KBr} \leftarrow 0,5 \text{ NaCl} \cdot 0,5 \text{ KCl}$   
(см. рис. 42)

№ точек	Мол. % смеси $\text{NaCl} + \text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.	№ точек	Мол. % смеси $\text{NaCl} + \text{KCl}$	$t^\circ$ выдел. первых крист.
1	0	633	5	40	610
2	10	624	6	50	613
3	20	619	7	60	619
4	30	614	8	70	627

Диаграмма диагонального разреза  $\text{NaBr} - \text{KCl}$  представляет плавную кривую с минимумом при  $610^\circ$  (47,5 мол. %  $\text{KCl}$ ) (табл. 20).

Диаграмма разреза  $a$  представляет плавную кривую с минимумом при  $610^\circ$  (38 мол. % смеси  $0,5 \text{ NaCl} \cdot 0,5 \text{ KCl}$ ) (табл. 21).

Разрезы через тройные системы  $\text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{NaJ}$  и  $\text{KCl} - \text{KBr} - \text{KJ}$  здесь приводятся, так как этим системам была посвящена отдельная работа.

## Краткая общая характеристика исследованной системы

1. Исследована методом термического анализа политермическая диаграмма равновесия сложной взаимной системы, образуемой галоидными солями натрия ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaJ}$ ) и галоидными солями калия ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ ) в отсутствии растворителя.

2. В состав исследованной сложной системы входят, как системы низшего порядка, девять бинарных систем, представленных ребрами призмы: 1)  $\text{NaCl} - \text{NaJ}$ ,

2)  $\text{NaCl} - \text{NaJ}$ , 3)  $\text{NaBr} - \text{NaJ}$ ,  $\text{KCl} - \text{KBr}$ , 5)  $\text{KCl} - \text{KJ}$ , 6)  $\text{KBr} - \text{KJ}$ , 7)  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ , 8)  $\text{NaBr} - \text{KBr}$ , 9)  $\text{NaJ} - \text{KJ}$ ; две тройных системы, представленных треугольными основаниями призмы: 1)  $\text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{NaJ}$  и 2)  $\text{KCl} - \text{KBr} - \text{KJ}$ ; три простых взаимных системы, представленных боковыми гранями (квадратами призмы): 1)  $\text{KCl} + \text{NaJ} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KJ}$ , 2)  $\text{KBr} + \text{NaJ} \rightarrow \text{NaBr} + \text{KJ}$  и 3)  $\text{NaCl} + \text{KBr} \rightarrow \text{KCl} + \text{NaBr}$ .

3. Из девяти бинарных систем призмы две ( $\text{NaCl} - \text{NaJ}$  и  $\text{KCl} - \text{KJ}$ ) представляют простые эвтектики с ограниченными твердыми растворами; остальные семь пар образуют непрерывные твердые растворы с минимумом на кривой плавкости (рис. 4—13). Из этих семи пар наиболее прочные твердые растворы образуют  $\text{NaCl} - \text{NaBr}$ ,  $\text{KCl} - \text{KBr}$ ,  $\text{NaJ} - \text{KJ}$ ;  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  образуют наименее прочные твердые растворы, распадающиеся уже при понижении температуры<sup>1</sup> (табл. 1).

4. Обе тройные системы ( $\text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{NaJ}$  и  $\text{KCl} - \text{KBr} - \text{KJ}$ ) призмы имеют одно поле кристаллизации непрерывных тройных твердых растворов, расщепляющееся вблизи бинарной системы хлорид—йодид на два поля ограниченных тройных

твердых растворов (рис. 14 и 15 и фото 1 и 2). Кривая совместной кристаллизации двух твердых фаз в обеих системах имеет „восходящий“ ход (т. е. начинается в бинарной эвтектической точке при низшей температуре, а оканчивается внутри системы при высшей температуре).

5. Из трех взаимных систем призмы, система  $\text{KCl} + \text{NaJ} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KJ}$ <sup>2</sup> имеет три поля кристаллизации:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и твердых растворов  $\text{NaJ} - \text{KJ}$ ; первые два поля образуются путем расщепления поля твердых растворов  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  внутри системы (рис. 16 и фото 3). Система имеет одну тройную эвтектическую точку, лежащую в треугольнике  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{NaJ}$ . Из диагоналей системы стабильной является  $\text{NaCl} - \text{KJ}$ . Термический эффект обменной реакции составляет 3,1 кал. на эквивалент. По характеру обменного разложения система относится к классу необратимо-взаимных систем.

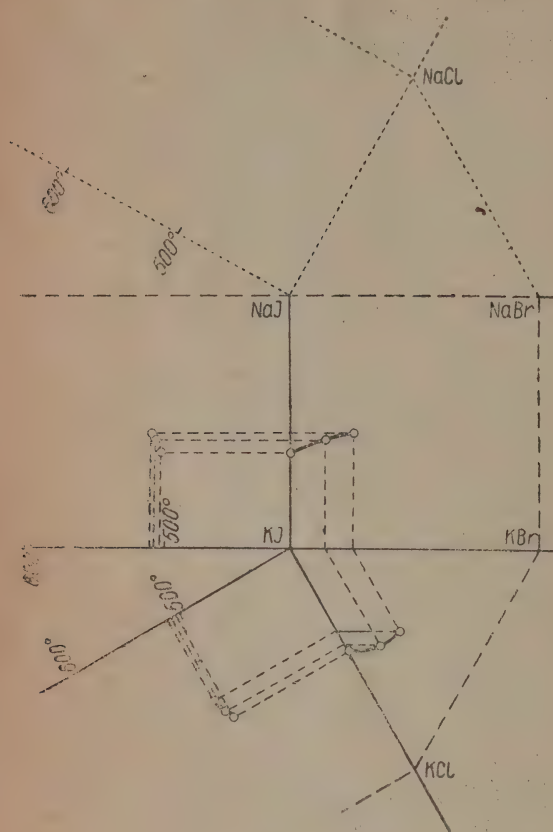


Рис. 25.

<sup>1</sup> Литературные данные

<sup>2</sup> Н. М. Ваксберг, л. с.

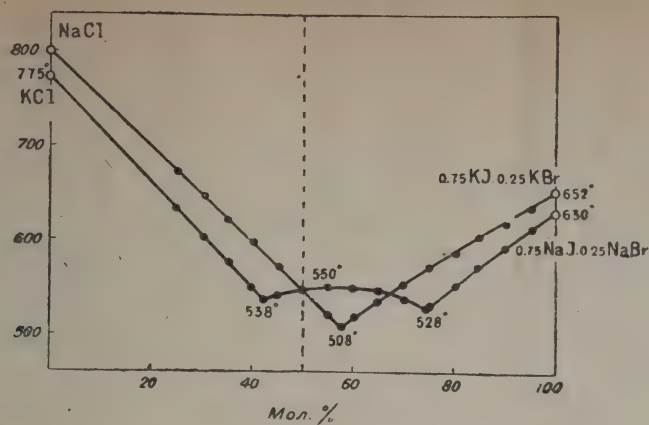


Рис. 26.

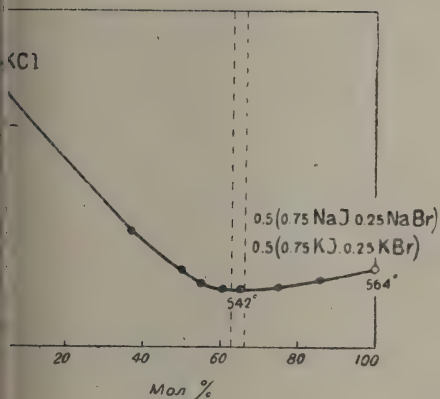


Рис. 27.

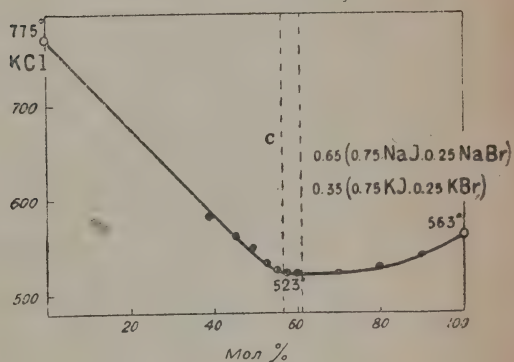


Рис. 28.

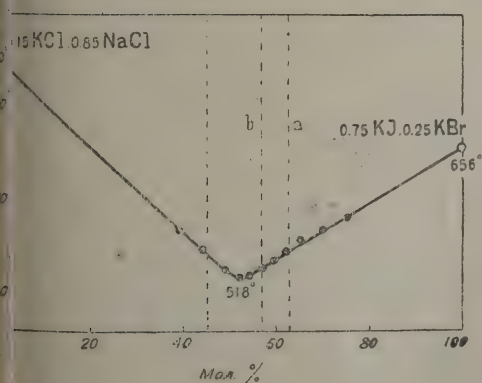


Рис. 29.

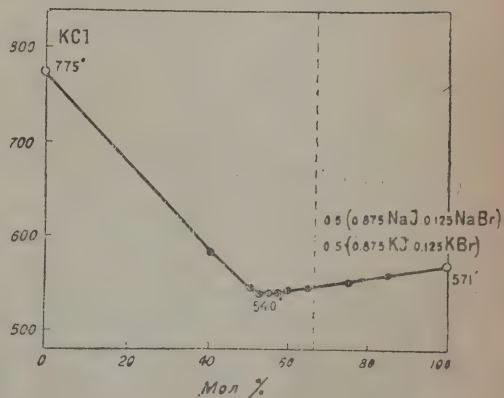


Рис. 30.



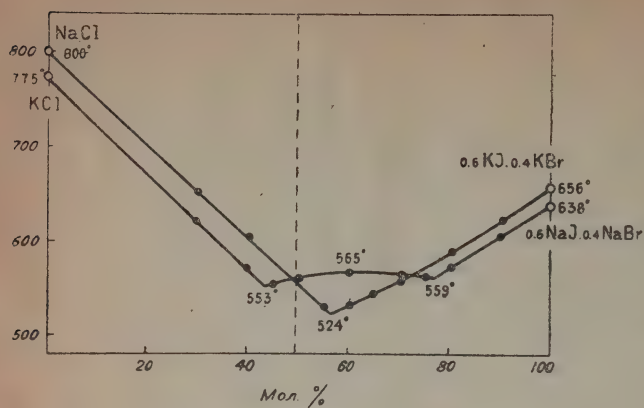


Рис. 31.

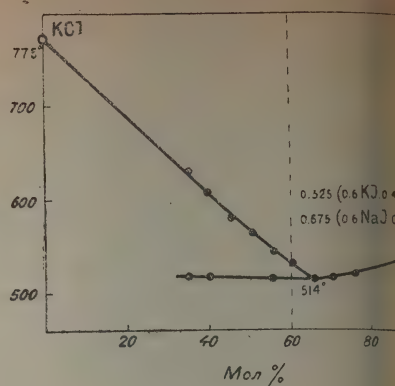


Рис. 32.

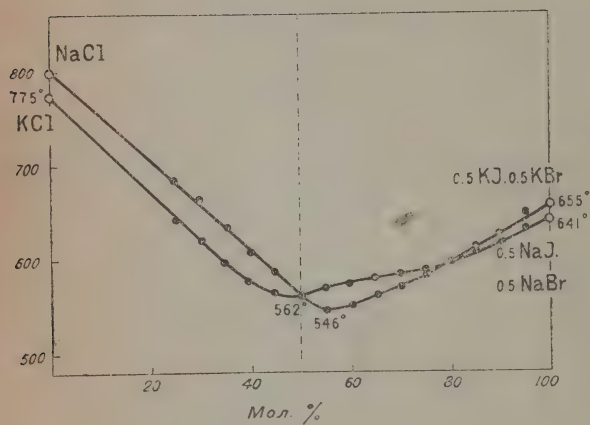


Рис. 33.

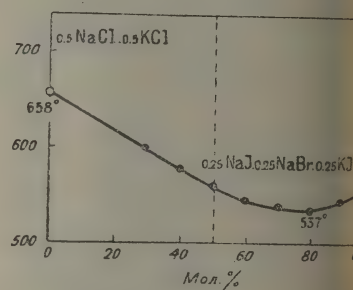


Рис. 34.

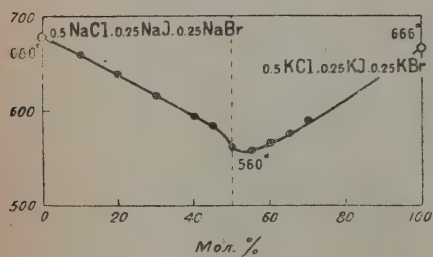


Рис. 35.

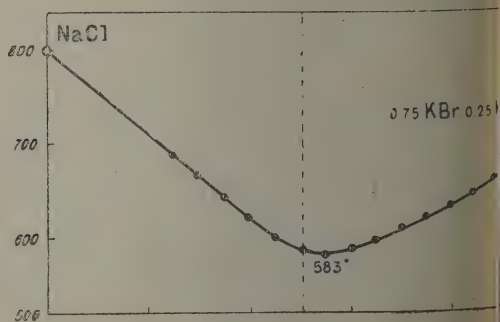


Рис. 36.

Две другие взаимные системы ( $\text{KBr} - \text{NaCl}$  и  $\text{KJ} - \text{NaBr}$ )<sup>1</sup> имеют одно поле кристаллизации непрерывных твердых растворов с областью минимальных температур,ходящейся внутри квадрата (рис. 17 и 19 и фото 4 и 5). По характеру обменноголожения обе они относятся к классу собственно-взаимных систем.

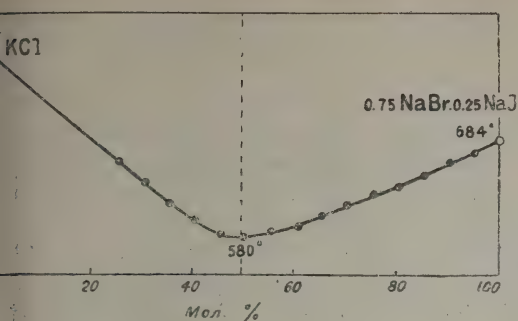


Рис. 37.

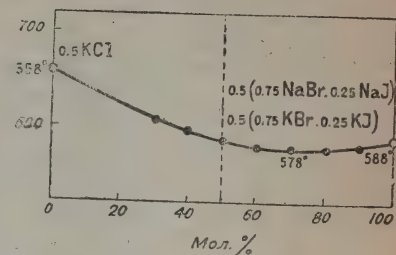


Рис. 38.

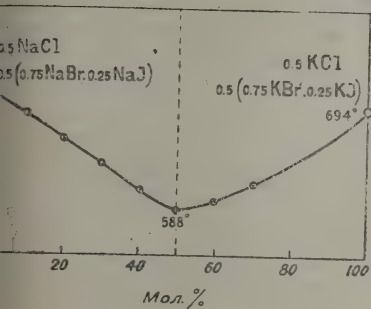


Рис. 39.

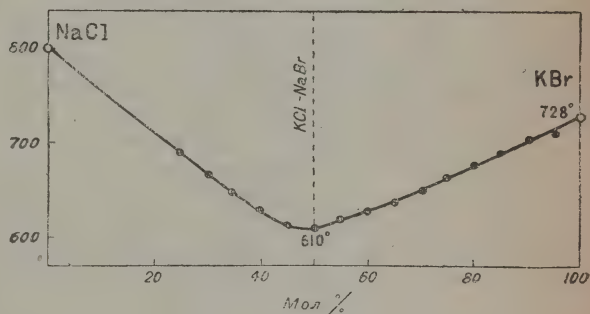


Рис. 40.

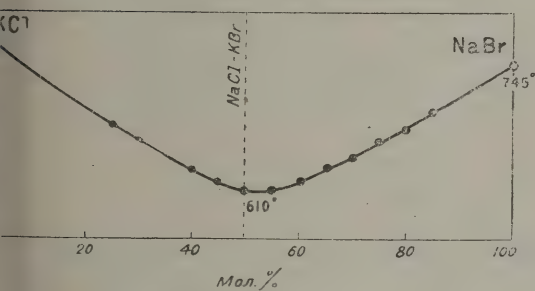


Рис. 41.

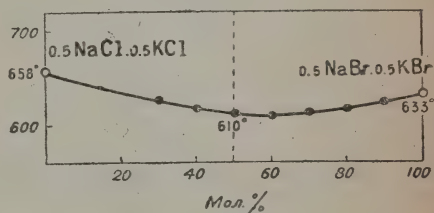


Рис. 42.

6. Внутренность призмы исследована четырьмя сечениями, перпендикулярными регулярным основаниям призмы и проходящим через ребро  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  (25, 40, и 75% мол. % бромидов по отношению к иодидам).

7. Как показывают диаграммы упомянутых сечений (рис. 21—24), внутри призмыются две области: область неограниченной растворимости солей в твердом состоянии и область разрыва этой растворимости. Первая область занимает большую

<sup>1</sup> А. П. Обухов, I. с.

половину призмы, начинаясь между 40 и 50% сечениями призмы и простираясь до взаимной системы  $\text{NaCl}—\text{KBr}$ . Вторая область, расположенная вблизи взаимной системы  $\text{KCl}—\text{NaJ}$ , характеризуется тремя объемами кристаллизации отдельных твердых фаз, берущими начало от полей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и твердых растворов  $\text{NaJ}—\text{KJ}$  взаимной системы  $\text{KCl}—\text{NaJ}$ . Эти объемы кристаллизации, однако, не являются замкнутыми: между 40 и 50% сечениями призмы они исчезают вместе с разделяющими их пограничными поверхностями (поверхностями равновесия сплавов с двумя твердыми фазами).

8. Упомянутые пограничные поверхности (три) пересекаются по пограничной кривой (равновесия сплавов с тремя твердыми фазами)—единственной кривой, представляющей моновариантные равновесия. Эта кривая начинается в эвтектической точке взаимной системы  $\text{KCl}—\text{NaJ}$  при  $504^\circ$  и оканчивается внутри системы при более высоких температурах (см. фото-модели системы).

9. Во всей системе температуры распределяются таким образом, что повышение их идет от взаимной системы  $\text{KCl}—\text{NaJ}$  по направлению к взаимной системе  $\text{NaCl}—\text{KBr}$ . Это распределение температур и направление пограничной кривой определяют по преимуществу, характер и расположение изотермических поверхностей внутри системы. Все изотермические поверхности не являются замкнутыми, — они срезаны (по крайней мере) квадратом системы  $\text{KCl}—\text{NaJ}$ .

10. Структура области разрыва растворимости солей в твердом состоянии дополняется в области неограниченной растворимости еще скрытой структурой, обусловленной существованием более или менее выраженных поверхностей минимальных температур, берущих начало от линий минимальных температур боковых систем призмы.

11. Твердыми фазами, кристаллизующимися в области неограниченной растворимости, являются непрерывные твердые растворы четверного характера; в области разрыва растворимости — ограниченные твердые растворы четверного характера, а также вероятно тройные (и бинарные) твердые растворы.

12. По своему характеру исследованная система представляет сочетание (несколько усложненное) двух типов, теоретически рассмотренных Йенеке, — типа с одной твердой фазой и типа с тремя твердыми фазами.

13. По характеру обменных процессов систему можно считать, пользуясь терминологией для обыкновенных взаимных систем, комбинированным типом из трех сложных необратимо-взаимных и типа сложных собственно-взаимных систем.

Поступило в Редакцию  
25 июля 1934 г.



КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТОЙ  
И СРАВНЕНИЕ С МЕТОДОМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Ф. М. Шемякин и А. Неумолотова

Моск. Гос. университет, кафедра аналитической химии

Задачей данного исследования было изучение колориметрического определения титана галловой кислотой и сравнение полученных результатов с методом перекиси водорода.

Методы — перекиси водорода и тимоловый, как известно, имеют недостатки: кислая среда, неустойчивость перекиси водорода и тимола и т. д.

Попутно были также рассмотрены другие возможности колориметрического определения титана.

После ознакомления с литературой по комплексным соединениям титана решено было остановиться на комплексе титана с галловой кислотой. Он представляет меньше практических затруднений как при разработке, так и в дальнейшем применении.

Изучение соединений титана с пирокатехином и салициловой кислотой показало, что их применение для колориметрического определения титана затруднительно вследствие их недостаточной устойчивости и невозможности получения в форме, удобной для колориметрирования.

Комплекс титана с галловой кислотой, согласно исследованию П. Н. Дас-Гупта,<sup>1</sup> может служить для колориметрического определения этого металла. Галловая кислота при прибавлении ацетата натрия к растворам титана (при содержании  $1\text{ см}^3$  0,0006 г титана) дает интенсивно-желтое окрашивание. Колориметрическому определению мешает целый ряд металлов. Однако вполне точной методики определения титана этим методом автор не дает. Условия, в которых производится определение титана новым методом, отличаются от обычных условий определения титана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработка методики колориметрического определения титана включает несколько моментов:

1. Определение оптимальных количеств ацетата натрия и галловой кислоты, необходимых для колориметрического определения.
2. Определение максимального количества титана в  $1\text{ см}^3$  раствора, которое можно открыть, и чувствительность данного метода.
3. Сравнение результатов колориметрического определения титана с методом перекиси водорода.
4. Влияние других металлов на колориметрическое определение титана галловой кислотой.

<sup>1</sup> Pabitra Nath Das-Gupta. J. Ind. Chem. Soc. 6, 763, 777, 855 (1929).

5. Сравнение колориметрического определения титана в сплаве с методом галловой кислоты и перекиси водорода.

6. Выделение соединения титана с галловой кислотой и определение некоторых его свойств.

Для работы употреблялись растворы серноокислого титана и хлористого титана. Раствор серноокислого титана получается сплавлением двуокиси титана с гидросульфатом калия и последующим растворением полученного сплава в воде.

Раствор хлористого титана приготавлился разбавлением концентрированного раствора в соляной кислоте водой.

Концентрация полученных растворов определялась осаждением титановой кислоты аммиаком. Прокаливанием полученный осадок переводился в весовую форму — двуокись титана. Применяемые реактивы все были марки Кальбаум.

В дальнейшем расчет концентрации производился на содержание титана в  $2 \text{ см}^3$  раствора.

Чтобы выяснить оптимальные количества галловой кислоты и ацетата натрия, необходимые для колориметрического определения, были произведены соответствующие опыты.

Колориметрирование производилось в цилиндрах Нesslerа. В каждой серии опытов в цилиндр вводилось сначала постоянное количество ацетата натрия, а затем различное количество галловой кислоты и, наконец, определенное количество титана.

Таким образом получалась шкала окрашенных растворов, что позволяло определить влияние различных количеств галловой кислоты на окраску раствора при постоянном количестве ацетата натрия и титана. Присутствие ацетата натрия усиливает интенсивность окраски.

Затем производилось сравнение окраски растворов между собой. Для получения сравнимых результатов необходимо пользоваться точным раствором галловой кислоты. Раствор галловой кислоты, исходя из ее растворимости, можно приготовить не выше  $1\%$ . Раствор ацетата натрия употреблялся  $5\%$ .

Полученные опыты показали, что интенсивность и даже окраска растворов меняется в зависимости от различных количеств введенной галловой кислоты.

Также влияет на интенсивность окраски количество ацетата натрия, но не в такой степени, как галловая кислота. При общем объеме несслеровских цилиндров в  $50 \text{ см}^3$  и содержании от  $0,0005$  до  $0,0001 \text{ г}$  титана в  $1 \text{ см}^3$  раствора, при введении  $1$ — $2 \text{ см}^3$  галловой кислоты, окраска растворов слабо выражена, что затрудняет наблюдение. С другой стороны, при содержании галловой кислоты равном  $16 \text{ см}^3$  и больше, растворы принимают очень темную окраску и при стоянии из них выпадает темнокрасный осадок. При введении большего количества ацетата натрия ( $16 \text{ см}^3$  и выше) быстро происходит помутнение и идет гидролиз титана.

Таким образом необходимо учитывать способность соединений титана в нейтральной ацетатной среде подвергаться гидролизу с образованием метатитановой кислоты.

Это побудило нас обратить внимание на порядок введения реактивов. Опыт показали, что нужно вводить реактивы в следующем порядке: 1) ацетат натрия, 2) галловая кислота и 3) раствор титана, или же: 1) титан, 2) галловая кислота и 3) ацетат натрия. Нельзя допускать одновременного присутствия титана и ацетата натрия в растворе без галловой кислоты.

При колориметрическом определении титана в разбавленных растворах необходимо наблюдение производить через  $15$ — $30$  мин. после смешения компонентов, так как в этом случае реакция протекает медленнее, чем в более концентрированных растворах титана.

Вышеупомянутые опыты, показали, что для колориметрического определения титана галловой кислотой лучше всего употреблять следующие количества реактивов:  $8 \text{ см}^3$   $1\%$  раствора галловой кислоты и  $4 \text{ см}^3$   $5\%$  раствора ацетата натрия. При этих количествах галловой кислоты и ацетата натрия получается устойчивая окраска раствора титана.



Колориметрическое определение необходимо вести в нейтральной среде (по мусу), так как интенсивность окраски изменяется, если раствор кислый или щелочной. В кислой среде окраска почти совсем исчезает, а в щелочной (аммиак) она увеличивается, а затем выпадает осадок.

После того как были установлены оптимальные количества галловой кислоты и азотата натрия, определялось максимальное и минимальное содержание титана в  $см^3$  раствора в  $г$ , которое можно открыть этим методом.

В цилиндр Несслера с притертой пробкой вводились разные количества титана и соответствующие количества азотата натрия и галловой кислоты. Полученные результаты сопоставлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Число $см^3$ титана введ. в цилиндр	Концентр. титана в 1 $см^3$ р-ра в $г$	Цвет раствора	Примечание
18,70	0,0009	Желтый с оранжевым оттенком	При стоянии 3—4 часа выпадает осадок
10,41	0,0005	Желто-оранж.	—
6,25	0,0003	Красно-оранж.	—
4,17	0,0002	—	—
2,08	0,0001	Красно-оранж. интенсивнее предыдущего	—
16,66 <sup>1</sup>	0,00008	Оранжевый с красным оттенком	—
12,50 <sup>1</sup>	0,00006	Желто-оранж.	—
8,33 <sup>1</sup>	0,00004	Желтый с оранжевым оттенком	—
4,20 <sup>1</sup>	0,00002	Желтый раствор	—

Таким образом было выяснено максимальное количество титана, которое можно обнаружить при этом методе, и чувствительность метода колориметрического определения титана.

Объем цилиндра  $50 см^3$ ; 1  $см^3$  титанового раствора содержал 0,0024 г титана (табл. 1).

Таблица показывает, что в этих условиях, начиная с концентрации титана 0,0008 г в 1  $см^3$  раствора, идет закономерное ослабление окраски раствора, согласно закону Лямберта—Бэра, по которому интенсивность окраски раствора изменяется пропорционально концентрации вещества. Начиная с концентрации 0,00008 и выше, интенсивность окраски растворов не следует закону Лямберта—Бэра (наблюдение только с качественной стороны).

Количественные исследования подчинения окраски растворов закону Лямберта—Бэра, производилось в микроколориметре фирмы Ф. Хейлиге (Фрейбург). Для из исследуемых растворов ставился на определенную высоту и его окраска сравнивалась с окраской раствора, взятого из несслеровского цилиндра данной высоты. Для второго раствора высота после этого устанавливалась таким образом, чтобы обе половины поля были одинаково окрашены. Полученные результаты сопоставлены в табл. 2.

Колориметрическое определение титана галловой кислотой применимо к концентрациям титана, начиная с  $8 \cdot 10^{-5}$  г титана в 1  $см^3$  раствора и ниже. Можно определить содержание до  $3 \cdot 10^{-7}$  г титана в 1  $см^3$  раствора. Чтобы убедиться в пригодности разработанного метода, результаты сравнивались с методом перекиси водорода. Наряду с этим концентрация была определена весовым путем.

<sup>1</sup> 1  $см^3$  титанового раствора равен 0,00024 г титана (см. табл. 1).



ТАБЛИЦА 2

Концентр. титана в 1 см <sup>3</sup> р-ра в г	Высота поставл. р-ра мм	Концентр. титана сравнив. р-ра	Высота показан. колор.	Отнош. концентр. теорет.	Отнош. высот
0,00008	17,5	0,00005	25,12	1,60	1,46
0,00004	10	0,00002	20,00	2,00	2,00
0,00002	10	0,00001	20,20	2,00	2,02
0,00001	20	0,000008	24,60	1,25	1,23
0,000004	10	0,000002	20,06	2,00	2,00

Определение методом галловой кислоты производилось следующим образом: предварительно окраска растворов сравнивалась в несслеровских цилиндрах, в которые вводилась определенная концентрация титана, а затем один из цилиндров принимался за стандартный раствор, а другой за исследуемый. В цилиндры вводились последовательно: 1) по 4 см<sup>3</sup> 5% раствора ацетата натрия, 2) по 8 см<sup>3</sup> 1% раствор галловой кислоты и 3) определенные количества раствора титана, после чего объем растворов доводился дистиллированной водой до 50 см<sup>3</sup>.

По методу перекиси водорода<sup>1</sup> окраска растворов получалась также в начале в цилиндрах Несслера. В цилиндры вводились определенные количества стандартного раствора титана (стандарт был один и тот же для обоих методов), 2,5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, прибавлялось по 2 см<sup>3</sup> перекиси водорода и объем раствора дистиллированной водой доводился до 50 см<sup>3</sup>, после чего окраска растворов сравнивалась.

Процентное содержание перекиси водорода предварительно проверялось титрованием по 0,02 н. раствору перманганата калия. Раствор перекиси водорода приготавливался при разбавлении пергидроля 5% раствором серной кислоты. Полученный раствор содержал 2,93% перекиси водорода.

Окраска растворов, полученных как тем, так и другим методом, еще раз сравнивалась в микроколориметре, и затем высчитывалась концентрация титана обычным способом.

Сравнение этих методов показало, что при одной и той же концентрации титана окраска раствора, полученная от галловой кислоты, ярче окраски, полученной от перекиси водорода.

Градации окраски растворов по методу галловой кислоты больше, чем по методу перекиси водорода. Метод галловой кислоты чувствительнее метода перекиси водорода: метод галловой кислоты открывает  $3 \cdot 10^{-7}$  г титана в 1 см<sup>3</sup> раствора, а метод перекиси водорода открывает  $6 \cdot 10^{-6}$  г титана. Результаты определения титана двумя методами сопоставлены в табл. 3.

Как показывают приведенные результаты, точность определения тем и другим методом примерно одинаковая.

Опыты показали, что колориметрическому определению титана методом галловой кислоты мешает присутствие следующих элементов: железа, молибдена, урана, вольфрама, хрома, церия. П. Н. Дас-Гупта указывает еще на: алюминий, бериллий, торий, циркон, марганец, цинк, никкель, кобальт, кальций. Эти элементы, за исключением церия, в нейтральной среде образуют с галловой кислотой окрашенные растворы. Железо дает синий с лиловым оттенком раствор, молибден — яркий красный, уран — светложелтый, вольфрам образует зеленоватый раствор, хром — яркожелтый. Церий в этих условиях не дает окрашенного раствора, но при введении его в цилиндр раствор мутнеет, очевидно вследствие наступающего гидролиза.

<sup>1</sup> Joe, Colorimetrical Analysis, vol. 1 pp. 377—386, 1928. Тредвел Курс аналит. химии, т. 2, кн. 1, стр. 79 и т. д.

ТАБЛИЦА 3

Все количества выражены в мг

Оцененная кон- тр. титан. мг в 1 см³ р-ра	Определ. кон- центр. методом галловой к-ты	Определ. кон- центр. методом пер. водод.	Ошибка по методу галлов. к-ты	Ошибка по методу пер. водор.
0,050	0,0496	—	— 0,0004	—
0,032	0,030	0,031	— 0,002	— 0,001
0,032	0,032	0,033	0,000	+ 0,001
0,032	0,034	0,034	+ 0,002	+ 0,002
0,032	0,031	0,032	— 0,001	0,000
0,041	0,044	0,043	+ 0,003	+ 0,002
0,041	0,043	0,044	+ 0,002	+ 0,003
0,041	0,043	0,043	+ 0,002	+ 0,002
0,041	0,043	0,044	+ 0,002	+ 0,003
0,032	0,031	0,031	— 0,001	— 0,001
0,032	0,032	0,032	0,000	0,000
0,032	0,032	0,033	0,000	+ 0,001
0,032	0,032	0,032	0,000	0,000
0,054	0,052	0,055	— 0,002	+ 0,001
0,054	0,054	0,054	0,000	0,000
0,054	0,055	0,059	+ 0,001	+ 0,005
0,054	0,054	0,056	0,000	+ 0,002

При колориметрическом определении титана галловой кислотой, таким образом, где всего необходимо отделение титана от указанных элементов.

По нашим опытам в отличие от опытов П. Н. Дас-Гупта присутствие алюминия не мешает колориметрическому определению, если алюминий введен одновременно с титаном. Если же алюминий вводить в последнюю очередь, то раствор мутнеет. Присутствие 0,2 г хлористого алюминия при содержании 0,001 г титана в 50 см³, не влияет на интенсивность окраски. Не влияет также на чувствительность реакции введение в раствор 0,2 г сульфата натрия при содержании титана 0,001 г в 50 см³ раствора. Присутствие большего количества сульфата натрия уменьшает чувствительность реакции. Окраску растворов, полученную от хлористого и сернокислого титана, можно сравнивать в наблюдении одинаковой нейтральности растворов.

Сравнивались между собою 2 цилиндра Несслера с одинаковым содержанием титана в количестве 0,2 мг титана в 1 см³, один в виде сульфата титана и другой в виде хлористого титана. Интенсивность окраски раствора получилась одинаковая.

Прежде чем определять концентрацию титана в сплаве или руде методом галловой кислоты, необходимо вначале производить отделение титана от других элементов.

Нами был проделан анализ сплава алютиита. В алютиите, состоящем из алюминия, титана и железа, необходимо произвести отделение титана от железа. Для отделения железа получался вначале раствор алютиита, из которого железо затем осаждалось сероводородом. Навеска алютиита сплавлялась с содой (1:10) и сплав выщелачивался водой. Полученный осадок после выщелачивания сплава водой растворялся в серной кислоте (1:3), при нагревании в платиновой чашке, на водяной бане. Полученный раствор переводился в мерную колбу. Из этого раствора железо осаждалось сероводородом по методу Торнтонна.<sup>1</sup> Титан связывался винной кислотой, введенной в раствор (1:3 расчет на двуокись титана), причем образуются комплекс  $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{OH}_2)_4]$ .

<sup>1</sup> Р. Мур, Анализ редких хим. металлов. 1931 г., стр. 247; см. также Z. analyt. Ch. 83, 5348 (1931).



В раствор пропускался сероводород в кислой, а затем в слабощелочной среде. Осадок сернистого железа отфильтровывался и промывался слабым раствором сульфида аммония. Комплекс титана с винной кислотой  $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{OH}_2)_4]$  разрушался в колбе Кельдаля прибавлением к раствору 20  $\text{см}^3$  концентрированной серной кислоты и последующим кипячением до просветления. Для окисления органических соединений прибавлялась концентрированная азотная кислота в количестве 15  $\text{см}^3$ . Раствор кипятился для удаления окислов азота, охлаждался, фильтровался и переносился в мерную колбу.

ТАБЛИЦА 4

Навеска сплава в г	Концентр. титана в 1 $\text{см}^3$ станд. р-ра в мг	Концентр. титана в исслед. р-ре в мг	Средний % титана в сплаве
0,1343 г; на 500 $\text{см}^3$ взято для каж. опред. по 10 $\text{см}^3$	0,02	0,032	57,58
	0,02	0,032	
	0,02	0,027	
	0,02	0,034	
	Среднее . .	0,031	
0,1799 г; на 250 $\text{см}^3$ на каж. опред. взято 5 $\text{см}^3$	0,035	0,0389	57,36
	0,035	0,0413	
	0,035	0,0425	
	0,035	0,0420	
	0,035	0,0422	
	Среднее . .	0,0413	

В полученном растворе определялось содержание титана методом галловой кислоты. В цилиндр вводился исследуемый раствор, прибавлялась 1 капля фенолфталеина и раствор нейтрализовался аммиаком. Аммиак прибавлялся до появления едва заметной окраски, которая уничтожалась 3—4 каплями 10% раствора серной кислоты. Затем в цилиндр вводилась галловая кислота — 1% раствор в количестве 8  $\text{см}^3$ , 5% раствор ацетата натрия в количестве 4  $\text{см}^3$ , добавлялась вода до метки и окраска раствора через 30 мин. сравнивалась с окраской раствора стандартным двояким образом:

- 1) в несслеровских цилиндрах и
- 2) в микроколориметре Ф. Хейлиге.

Из полученного содержания титана в исследуемом растворе можно было высчитать процентное содержание титана в сплаве, зная количество введенного в цилиндр раствора и навеску сплава. Полученные результаты анализа по методу галловой кислоты, помещены в табл. 4.

По методу перекиси водорода процентное содержание титана в сплаве получилось 57,33.

#### Изучение некоторых свойств комплекса титана с галловой кислотой

Для получения комплекса титана с галловой кислотой было взято оптимальное количество галловой кислоты и максимальное количество титана: 0,2 г титана, 2 г галловой кислоты и 8—10 г ацетата натрия (твердого). Ацетат натрия ускоряет выпадение осадка при кипячении. При кипячении раствора около 40 мин. выпал аморфный осадок темнокоричневого цвета. Осадок промывался водой от ацетата натрия.



ился в эксикаторе над хлористым кальцием в токе углекислоты. Свежеосажденный комплекс растворялся в воде. Его растворимость 0,082 г на л раствора. Полученный раствор желтого цвета. Его концентрация равна  $2,5 \cdot 10^{-3}$  мг титана в 1 см<sup>3</sup> раствора. Для этого раствора определялся коэффициент светопоглощения для различных волн на спектрофотометре Кениг-Мартенс-набаума. Полученные результаты сопоставлены в табл. 5 и рис. 1.

ТАБЛИЦА 5

Таблица длин волн в 2 см, температура опыта 18–20°

Плотность щели менялась в зависимости от длины волны

Длина волны	460	480	510	540	580
Коэффициент светопоглощения $\cdot 10^3$	77,69	60,7	49,1	37,0	26,2

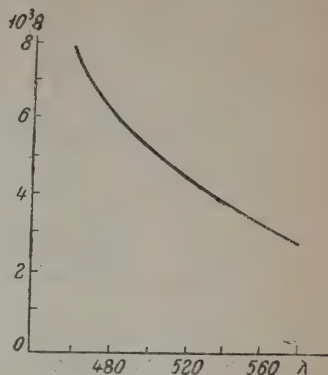


Рис. 1.

Выражаем благодарность проф. Е. С. Пржевальскому за создание условий, которые позволили нам выполнить эту работу и за внимательное отношение к нашим нуждам.

### Выводы

1. Разработан метод колориметрического определения титана галловой кислотой в присутствии ацетата натрия в нейтральной среде.
2. Колориметрический метод определения титана галловой кислотой применим для концентраций титана от  $8 \cdot 10^{-5}$  до  $3 \cdot 10^{-7}$  г титана в 1 см<sup>3</sup> раствора.
3. Данный метод по сравнению с методом перекиси водорода чувствительнее. Точность определения приблизительно соответствует методу перекиси водорода.
4. Методом галловой кислоты титан можно определять в нейтральной среде, в отличие от перекиси водорода, а также тимоловый метод требует сильно кислотной среды. Кроме того перекись водорода и тимол как реактивы мало устойчивы.
5. Недостатком изученного метода является необходимость отделения от титана ряда элементов, хотя методика их разделения и не представляет особых трудностей. Кроме того все эти элементы редко встречаются вместе одновременно.
6. Разработанный метод применен к анализу аллютита.

Поступило в Редакцию  
11 мая 1934 г.

# К ВОПРОСУ О НОВОМ СИСТЕМАТИЧЕСКОМ ХОДЕ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА АНИОНОВ

С. М. Пузевская

Лаборатория неорганической химии Белорусского гос. университета

По поручению и под руководством проф. Э. В. Змачинского мною был подвергнут экспериментальной и теоретической проверке систематический ход качественного анализа анионов, предложенный А. Бирулей в его статье [1]. В результате проверки выяснилось, что система А. Бирули содержит целый ряд ошибок, неточностей и неясных мест, исключающих возможность практического применения этой системы в ее настоящем виде.

Прежде всего неправильно распределение кислот по группам, в зависимости от отношения их анионов к различным групповым реагентам.

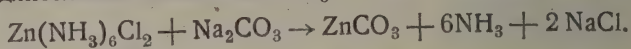
Неправильности заключаются в следующем:

1. Допуская возможность открытия ионов I группы  $F'$ ,  $SiF_6''$  и  $ClO'$  (в присутствии остальных анионов), путем испытания в отдельных пробах анализируемого вещества, автор системы ничего не говорит о судьбе вышеперечисленных ионов при дальнейшем ходе анализа. Между тем, надо ожидать, что эти ионы будут реагировать с групповыми реагентами, предназначенными для осаждения пробы групп.

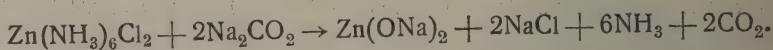
Так, например, ионы  $F'$  и  $SiF_6''$  могут осесть с анионами III группы, давая трудно растворимые осадки с хлоридом стронция  $SrF_2$  и  $SrSiF_6$ . Подобное замечание может быть сделано относительно иона  $ClO'$ , который осаждается с фатом серебра — групповым реагентом IV группы.

2. Оксалат-ион, отнесенный к III группе, на самом деле оседает с анионами II группы, ибо гексаминцинкохлорид, как показало исследование, дает с  $C_2O_4''$  белесый крупнокристаллический осадок.<sup>2</sup>

3. Карбонат-ион отнесен ко II группе, так как автор очевидно полагает, что при достаточно длительном кипячении  $CO_3''$  полно осаждается по реакции:

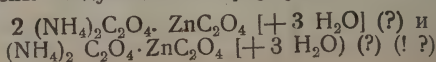


На самом же деле реакция протекает гораздо сложнее. А именно в последней стадии реакции происходит образование цинката с выделением аммиака и угольной кислоты:

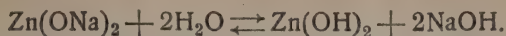


<sup>1</sup> Ж. О. Х. 3, 544 (1933).

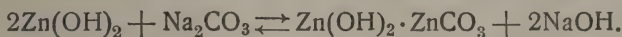
<sup>2</sup> Осадок, содержащий в себе цинк, аммиак (возможно и группу  $NH_4$ ) и анион левой кислоты, будет подвергнут мною количественному анализу, так как, вероятно, своим составу отличается от аммонийно-цинковых солей щавелевой кислоты, описанных в химической литературе. Смотри Lexikon der anorganischen Verbindungen von M. K. Hoffmann, B. I., 1917, 554, где приведены следующие две формулы



При дальнейшем кипячении наступает II стадия, когда цинкат подвергается разложению:



Реакция обратима, но равновесие смещается в присутствии оставшегося еще в растворе карбоната натрия, который вступает в реакцию с гидратом окиси цинка в следующем уравнении, давая осадок, вероятно — основной углекислой соли:



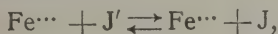
В доказательство последней реакции можно привести меньшую растворимость боната цинка по сравнению с гидратом его (см. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, I, 686 и 587), а также то, что выпавший осадок растворяется в HCl с незначительным выделением угольной кислоты (поэтому принимая во внимание потерю иона  $\text{CO}_3^{--}$  при реакции иксаминцинкохлоридом, следует рекомендовать открытие угольной кислоты в отдельной пробе исследуемого вещества).

4. Цианид-ион отнесен к III группе, как дающий осадок с хлоридом стронция, между тем как, что показал опыт, образуется сравнительно небольшой осадок карбоната окиси стронция, а цианид-ион полностью остается в растворе, переходя в IV группу, осаждаемую сульфатом серебра. Этого и следовало ожидать, так как во всех таблицах растворимости имеются указания на то, что цианид стронция хорошо растворим в воде.

5. Автор новой системы, вводя многократно при ходе анализа хлорид-ион, утверждает, что „открывать его в IV группе при этом условии бессмысленно“, и предлагает его открывать в отдельной порции начальной задачи. Но тогда правильнее было бы отнести  $\text{Cl}^-$  к I группе.

6. К V группе отнесен ион  $\text{MnO}_4^{--}$ , между тем он осаждается с анионами IV группы, при действии гексаминцинкохлорида.

В комментариях к анализу анионов IV группы автором системы допущена ошибка. На стр. 547 мы читаем, что открытию роданида безусловно мешает свободный иод, который трехвалентное железо восстанавливает до двухвалентного. На языке электронно-ионной теории это означало бы переход электронов от электронейтрального иона к иону  $\text{Fe}^{+++}$  и превращение иода в положительно заряженный катион; между тем, известно, что



т. е. если бы было двухвалентное железо, то оно свободным иодом окислилось бы до трехвалентного.

Помимо перечисленных положений автора, расходящихся с результатами наших опытов и литературными данными, уместно отметить чрезвычайную неясность изложения.

Например, неясно, как практически следует вести анализ анионов II группы, и III группы.

На основании изложенного надо полагать, что систему качественного анализа анионов, предложенную А. Бирулей, можно рекомендовать в качестве практического руководства при занятиях со студентами только после предварительной работы и соответствующих исправлений.

Поступило в Редакцию

9 ноября 1933 г.



## О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ

## I. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ

KCl — NaCl — MgCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O при 15°

Е. И. Ахумов и М. П. Головков

Гос. ин-т прикладной химии, Ленинград

## 1. Введение

Одним из измеримых физико-химических свойств, могущих служить для строения равновесной диаграммы „состав — свойство“, является исследование свечения и преломления вещества, осуществляемое при помощи методов рефрактометрии.

В настоящее время рефрактометрия представляет собой совершенный научный метод, детально разработанный как с теоретической стороны, так и практически.

Одним из важнейших применений рефрактометрии является изучение коэффициента преломления жидкостей, для которых эта оптическая константа представляет важную характеристику, позволяющую определять свойства химических соединений и их строение, основываясь на законе аддитивности рефрактометрических свойств химических элементов и групп.<sup>3</sup>

Свет, проходя через различные среды, имеет различные скорости. Вследствие этого луч света на границе двух сред изменяет свое направление, отклоняясь от прямолинейного. Отношение скоростей света в двух средах  $v_1$  и  $v_2$ , или синусов углов падения ( $i$ ) и преломления ( $r$ ), есть коэффициент преломления:

$$n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin i}{\sin r}.$$

причем за основную принимается скорость света в пустоте, равная  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/сек.

Максвелл<sup>4</sup> впервые нашел зависимость между коэффициентом преломления и диэлектрической постоянной:

$$n^2 D = n^2,$$

справедливую при одинаковой частоте колебаний для обеих величин.<sup>5</sup>

Далее Клаузиусом<sup>5</sup> и Мосотти<sup>6</sup> была выведена формула для молярной поляризации вещества, как функция диэлектрической постоянной. Заменой последней показателем преломления из уравнения (2) была получена формула:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = R_M.$$

<sup>1</sup> Н. С. Курнаков, Растворы и сплавы, „Основы химии“ Д. И. Менделеева. 1937 г. т. I, стр. 474.

<sup>2</sup> Roth u. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911.

<sup>3</sup> А. Эйкен, Курс химической физики, 1933 г., т. III, стр. 289 и след.; F. Weigl, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

<sup>4</sup> О. Д. Хвольсон, Курс физики. Берлин, 1923 т. III, стр. 30.

<sup>5</sup> R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie. Vol. II, S. 62, 1879.

<sup>6</sup> O. Mosotti, Mem. di mathem. e fisica in Modena 24, 11 (1850).

$R_M$  обозначает молярную рефракцию вещества,  $M$  — его молекулярный вес, — плотность.

Молярная рефракция является характерной величиной для каждого индивидуального вещества и, как доказано экспериментально, не зависит от агрегатного состояния.

Равенство между молярной рефракцией вещества и молярной поляризацией вызывает, что молярная рефракция определяет молекулярную структуру вещества, форму занимаемого частицами пространства, полярность молекул.<sup>1</sup> Коэффициент преломления, таким образом, говорит о химическом строении вещества.

В случае, если имеется смесь двух веществ, нейтральных друг к другу, т. е. проявления сольватации, то оказывается справедливым закон аддитивности молярной рефракции:

$$R_M = K \sum R^i, \quad (4)$$

$K$  — число слагаемых компонентов, выраженных количественно в молекулярных процентах,  $R_M^i$  — молярная рефракция слагаемых.

Аналогичные попытки были сделаны применительно к химическим соединениям — молекулам, пытаясь представить молярную рефракцию как сумму элементарных рефракций атомов, составляющих молекулу:

$$R_M = l \sum R_A, \quad (5)$$

$R_A$  — атомная рефракция,  $l$  — число атомов в молекуле.

Однако уравнение (5) не может иметь строгого значения, в виду того, что молекула образуется из атомов не по принципу простого смешения последних.

Значительно лучшие данные получаются для уравнения (5) применительно к органическим соединениям, объясняемые, повидимому, малым взаимодействием атомов друг на друга. При этом установлены эквивалентные рефракции — атомные рефракции для групп, простых углеродных связей, этиленовых, ацетиленовых, циклических и др. Закон аддитивности показывает здесь хорошее приближение к действительности и служит весьма ценным методом для определения структуры химических соединений углерода.

Наконец, весьма интересным является введение Фаянсом и Иоссом<sup>2</sup> понятия об ионной рефракции для солей, находящихся в растворе в ионном состоянии. Аналогично уравнениям (4) и (5) можно написать выражение для аддитивной закономерности молярной и ионной рефракций:

$$R_M = m \sum R_i, \quad (6)$$

$R_i$  — ионная рефракция,  $m$  — число ионов в молекуле.

Формулу (6) можно написать более подробно, принимая во внимание уравнение (3):

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{M_0}{\rho_0} + R_{iA} + R_{ik}, \quad (7)$$

слева выражена молярная рефракция раствора, справа — молярная рефракция растворителя и ионная рефракция аниона ( $R_{iA}$ ) и катиона ( $R_{ik}$ ). Из ряда экспериментов над растворами солей с одноименными ионами (анионами или катионами) могут быть вычислены ионные рефракции.

Однако уравнение (7) не может быть вполне точно применено для расчетов. Ионения, получающиеся при вычислениях, объясняются природой ионов, не полной диссоциацией молекул в растворе на ионы, сольватизацией ионов, наконец ассоциацией ионов и молекул в сложные комплексы и группы.

<sup>1</sup> П. Дебай, Полярные молекулы, 1931, М.—Л., гл. I.

<sup>2</sup> К. Фаянс и. Joss, Z. phys. Ch. 23, 1 (1923).



Таким образом отклонения от закона аддитивности позволяют делать заключения о происходящих в растворе взаимодействиях между элементами равновесия и вообще говорить о природе раствора.

Настоящая работа, посвященная оптическому изучению свойства насыщенных растворов в четверной системе  $KCl - NaCl - MgCl_2 - H_2O$ , ставит своей задачей применение показателя преломления для построения диаграммы „состав — свойства“ в многокомпонентной системе и определение состава растворов, зная коэффициент преломления. Выбор этого объекта объясняется тем обстоятельством, что данная система относится к числу наиболее изученных систем в широком температурном интервале — от состояния замерзания вплоть до высоких температур  $+300^\circ$ .

## 2 Методика исследования

Определение показателей преломления растворов производилось на призматическом рефрактометре Аббе <sup>3</sup> с точностью до 2 единиц четвертого знака (0,0002).

Из каждого раствора, после того как он хорошо отстоялся от взвешенных частиц (твердая или донная фаза), с помощью пипетки последовательно брались пять проб. Отсчет показателя преломления для каждой пробы производился дважды при различных положениях ахроматизирующего приспособления, дающего границы светлой и темной частей поля зрения. Таким образом каждая величина показателя преломления раствора является средней из десяти измерений. Все наблюдения проводились при  $15^\circ$ .

Для приготовления подлежащих исследованию растворов четверной системы  $KCl - NaCl - MgCl_2 - H_2O$  применялась обычная методика изучения солевых равновесий изотермическим методом. <sup>4</sup>

В колбу с раствором соли известной концентрации прибавлялась другая соль в избытке. Колба тщательно закрывалась резиновой пробкой, заливалась парафином и содержимое перемешивалось в течение нескольких часов. При этом для быстрого достижения состояния равновесия колба слегка нагревалась (до  $25-30^\circ$ ) и затем охлаждалась до  $15^\circ$ . Затем раствор выстаивался в течение 5—10 суток. После этого содержимое анализировалось обычными методами и результат сравнивался с литературными данными <sup>5</sup>, причем совпадение получалось весьма близким. В системах с инконгруэнтными точками состав твердых фаз контролировался также оптическим методом путем определения их кристаллооптических констант.

## 3. Экспериментальные данные

Исследованная четверная система состоит из трех двойных систем, из трех тройных и из одной четверной. В соответствии с этим цифровой материал сведен в таблицы применительно в каждой системе.

Все таблицы составлены по одному плану. В таблицах указываются составы растворов и сухих солей в весовых процентах, твердая фаза, находящаяся в равновесии с раствором, и показатель преломления. Все экспериментальные данные относятся к изотерме  $15^\circ$ .

Данные о двойных системах  $KCl - H_2O$ ,  $NaCl - H_2O$  и  $MgCl_2 - H_2O$  представлены в табл. 1, 2 и 3 и изображены на рис. 1, где кривая дает изменение показателя преломления раствора в зависимости от его состава. Кривые оканчиваются точкой — максимальным показателем преломления, отвечающим насыщенному

<sup>1</sup> K. Fajans, Z. Elektroch. 34, 502 (1928).

<sup>2</sup> Д'Анс, Исследования систем морских соляных отложений, Изв. ИФХА. V, 224—234, 1931.

<sup>3</sup> A. Winchell, The microscop. Charter, 1931, стр. 50.

<sup>4</sup> A. Vant Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, 1905.

<sup>5</sup> Н. С. Курнаков и Н. А. Осокорева, Соляные равновесия в четверной системе  $KCl - NaCl - MgCl_2 - H_2O$ , Труды ГИПХа, вып. 16, стр. 24—47, 1932; Е. И. Ахунов и Б. Б. Васильев, Ж. О. Х. 2, 274 (1932).



ТАБЛИЦА 1

Показатель преломления растворов в двойной системе  $KCl-H_2O$ 

Температура 15°

№ точек	Состав р-ра в вес. %	$n$	Примечание
1	0	1,3334	Вода
2	3,50	1,3405	Ненасыщенный раствор
3	7,10	1,3452	" "
4	13,60	1,3548	" "
5	19,80	1,3629	" "
6	24,76	1,3706	Насыщенный раствор
7	100	1,4903	Сильвин ( $KCl$ )

ТАБЛИЦА 2

Показатель преломления растворов в двойной системе  $NaCl-H_2O$ 

Температура 15°

№ точек	Состав р-ра в вес. %	$n$	Примечание
1	0	1,3334	Вода
2	2,70	1,3409	Ненасыщенный раствор
3	5,60	1,3457	" "
4	10,70	1,3550	" "
5	15,70	1,3637	" "
6	20,30	1,3721	" "
7	26,35	1,3826	Насыщенный раствор
8	100	1,5442	Галит ( $NaCl$ )

ТАБЛИЦА 3

Показатель преломления растворов в двойной системе  $MgCl_2-H_2O$ 

Температура 15°

№ точек	Состав р-ра в вес. %	$n$	Примечание
1	0	1,3334	Вода
2	7,65	1,3521	Ненасыщенный раствор
3	14,00	1,3690	" "
4	20,40	1,3866	" "
5	27,75	1,4082	" "
6	35,22	1,4295	Насыщенный раствор
7	46,86	1,510 <sup>1</sup>	Бишофит ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )
8	100	1,6325 <sup>2</sup>	Хлористый магний ( $MgCl_2$ )

<sup>1</sup> Показатель преломления взят средним

$$\alpha = 1,495, \beta = 1,507, \gamma = 1,528$$

<sup>2</sup> Показатель преломления взят средним

$$\omega = 1,675, \epsilon = 1,590.$$

данной температуре раствору. Вид кривых показывает, что они в первом приближении подходят к прямым. В некоторых отрезках кривых, однако, отклонение прямой получается — заметное.

Все это говорит о том, что закон аддитивности рефракто-метрических свойств даже в двойных системах оказывается справедливым только на отдельных участках кривой.

В таблицах для сравнения приведены показатели преломления твердых солей: галита, сильвина и бишофита, взятые из справочных таблиц.<sup>1</sup> Тройные системы сведены в табл. 4, 5 и 6 и изображены соответственно на рис. 2 и 3, 4 и 5, 6 и 7.

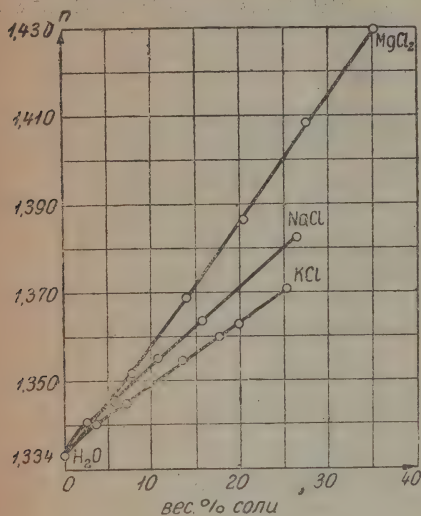


Рис. 1. Показатель преломления растворов в двойных системах:  $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $15^\circ$ .

необходимо отдать второму способу, в виду большей правильности в конфигурации кривых и ясности в изображении особых точек.

ТАБЛИЦА 4

Показатель преломления растворов в тройной системе  $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $15^\circ$

№ точек	Состав раствора в весовых %				Состав сухих солей в весовых %		n	Твердая фаза
	KCl	NaCl	Сумма солей	H <sub>2</sub> O	KCl	NaCl		
1	0	0	0	100	0	0	1,3334	Вод.
2	24,76	0	24,76	75,24	100	0	1,3706	KCl
3	20	6,40	26,40	73,60	75,75	24,25	1,3709	KCl
4	16,92	10,06	26,98	73,02	62,71	37,29	1,3734	KCl
5	15	13,50	28,50	71,50	52,63	47,37	1,3782	KCl
6	10,48	20,66	31,14	68,86	33,65	66,35	1,3801	KCl + NaCl
7	5	23,60	28,60	71,40	17,48	82,52	1,3818	NaCl
8	0	26,35	26,35	73,65	0	100	1,3826	NaCl

<sup>1</sup> Справ. физ.-хим. величин, Технич. энцикл, том I, стр. 206 — 211. №№ 103, 129, 467 и 562, М. 1927.

Система  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  (табл. 4 рис. 2 и 3) имеет весьма простой вид кривой с пересечением ветвей  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  в эвтонической точке. Наоборот, кривая показателя преломления не имеет подобия с изотермической линией и представляет собой довольно сложную кривую с точкой перегиба, состоящую из двух ветвей, отвечающих  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  (рис. 3). В эвтонической точке наблюдается пересечение ветвей кривых, выраженное, однако, довольно слабо. Состав насыщенного раствора и его показатель преломления вполне однозначны, т. е. точке данного состава раствора отвечает на кривой свойства только одно значение показателя преломления.

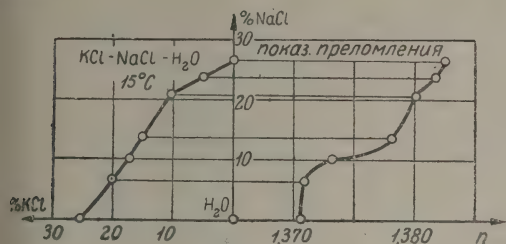
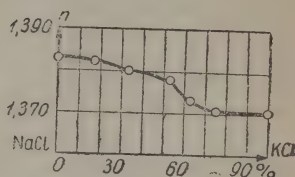


Рис. 2.

Рис. 3. Показатель преломления в системе  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $15^\circ$ 

Система  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (табл. 5, рис. 4 и 5) относится к числу интересных тройных систем в виду образования двойного соединения карналлита  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что и отражается на изотерме растворимости в виде соответствующего участка кривой с инконгруэнтной и эвтонической точками. Кривая показателя преломления в этой системе имеет плавный вид, причем полю карналлита соответствует отрезок кривой свойства с ясно выраженной точкой сальвин-карналлит (рис. 5). Эвтоническая точка карналлит — бишофит на кривой показателя преломления не имеет максимума. Состав и свойство в этой системе также однозначны.

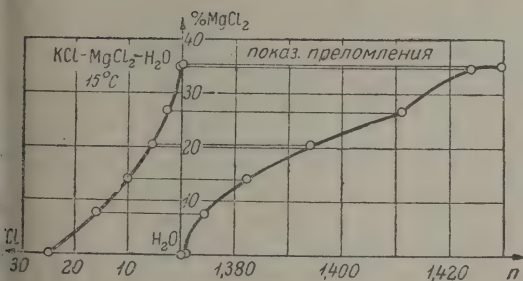
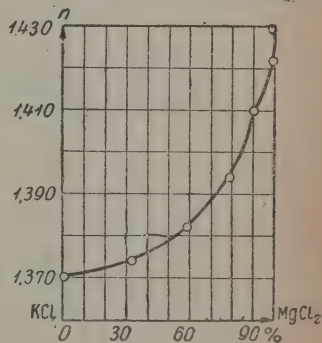


Рис. 4.

Рис. 5. Показатель преломления в системе  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $15^\circ$ 

Система  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (табл. 6, рис. 6 и 7) показывает, что  $\text{MgCl}_2$  вначале высаливает из раствора  $\text{NaCl}$ , поэтому в эвтонической точке содержание  $\text{NaCl}$  весьма невелико и практически кривая изотермы состоит на одной ветви —  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . На кривой показателя преломления наблюдается повторение конфигурации кривой растворимости. Кривая свойства имеет плавный вид с максимумом, соответствующим эвтонической точке (рис. 7). Другая ветвь, отвечающая  $\text{NaCl}$ , очень мала и поэтому и в отношении этой системы можно сказать, что данному составу раствора отвечает только одно значение показателя преломления.



ТАБЛИЦА 3  
Показатель преломления растворов в тройной системе  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$   
Температура 15°

№ точек	Состав раствора в весовых %				Состав сухих солей в весовых %		n	Твердая фаза
	KCl	MgCl <sub>2</sub>	Сумма солей	H <sub>2</sub> O	KCl	MgCl <sub>2</sub>		
1	0	0	0	100	0	0	1,3334	Вода
2	24,76	0	24,76	75,24	100	0	1,3706	KCl
3	15,87	7,65	23,52	76,48	67,47	32,53	1,3743	KCl
4	10,13	14,00	24,13	75,87	41,98	58,02	1,3822	KCl
5	5,70	20,40	26,10	73,90	21,83	78,17	1,3939	KCl
6	2,91	26,56	29,47	70,53	9,87	90,13	1,4100	$\text{KCl} + \text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7	0,11	35,10	35,21	64,79	0,31	99,69	1,4219	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	0	35,22	35,22	64,78	0	100	1,4295	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
9	26,84	33,92	60,76	39,24	44,17	55,83	1,4781	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Примечание. <sup>1</sup> Показатель преломления минерала карналита взят средним:  $\alpha = 1,466$ ,  $\beta = 1,475$ ,  $\gamma = 1,494$ .

ТАБЛИЦА 6  
Показатель преломления растворов в тройной системе  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$   
Температура 15°

№ точек	Состав раствора в весовых %				Состав сухих солей в весовых %		n	Твердая фаза
	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	Сумма солей	H <sub>2</sub> O	NaCl	MgCl <sub>2</sub>		
1	0	0	0	100	0	0	1,3334	Вода
2	26,35	0	26,35	73,65	100	0	1,3826	NaCl
3	17,90	7,65	25,55	74,45	70,06	29,94	1,3836	NaCl
4	11,10	14,0	25,50	74,50	43,53	56,47	1,3881	NaCl
5	5,40	20,40	25,80	74,20	20,93	79,07	1,3967	NaCl
6	1,65	27,75	29,40	70,60	5,61	94,39	1,4110	NaCl
					0,68	99,32	1,4307	$\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Данные для четверной системы  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в целом сведены в табл. 7 и изображены на рис. 8.

Методика изображения данных принята прежней, причем состав раствора представлен двумя линиями: одна отвечает  $\text{KCl}$ , другая —  $\text{NaCl}$  в растворе, содержащем определенное количество  $\text{MgCl}_2$ . На диаграмме  $\text{MgCl}_2$  откладывается по оси ординат,  $\text{KCl}$  — по оси абсцисс. На правой диаграмме построена кривая показателя преломления насыщенных растворов. Полю карналита отвечает слабо выраженный участок на кривой свойства. В данной системе состав раствора также однозначен.

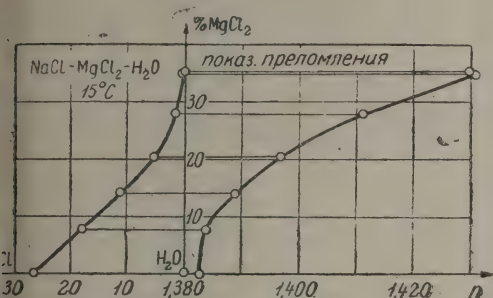
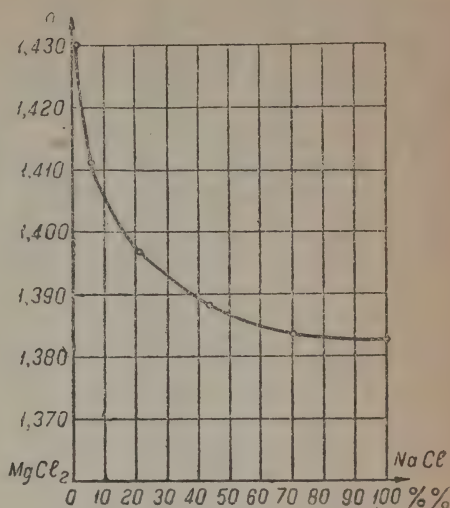


Рис. 6.

Рис. 7. Показатель преломления в системе:  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $15^\circ$ .

Данные для четверной системы пересчитаны на составы растворов с одинаковыми показателями преломления (табл. 8) и нанесены на треугольную диаграмму

ТАБЛИЦА 7

Показатель преломления растворов в четверной системе  
 $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Температура  $15^\circ$

Состав раствора в весовых %					Состав сухих солей в весовых %			n	Твердая фаза
KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	Сумма солей	H <sub>2</sub> O	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>		
0	0	0	0	100	0	0	0	1,3334	Вода
1,76	0	0	24,76	75,24	100	0	0	1,3704	KCl
0	26,35	0	26,35	73,65	0	100	0	1,3826	NaCl
0	0	35,22	35,22	64,78	0	0	100	1,4295	MgCl <sub>2</sub>
0	0,34	34,79	35,13	64,87	0	0,98	99,02	1,4307	NaCl + MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
2,91	0	26,56	29,47	70,53	9,87	0	90,13	1,4100	KCl + KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
0,11	0	35,10	35,21	64,79	0,31	0	99,69	1,4219	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + + MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
0,48	20,66	0	31,14	68,86	33,65	66,35	0	1,3801	KCl + NaCl
1,70	14,02	7,65	29,37	70,63	26,21	47,75	26,04	1,3894	KCl + NaCl
3,05	9,15	14,00	29,20	70,80	20,71	31,33	47,96	1,3935	KCl + NaCl
4,35	4,55	20,40	29,30	70,70	14,84	15,52	69,64	1,4001	KCl + NaCl
5,95	1,90	25,39	30,24	69,76	9,75	6,28	83,97	1,4107	KCl + NaCl + + KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
0,07	0,31	35,00	35,38	64,62	0,20	0,88	98,92	1,4290	NaCl + KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + + MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

ТАБЛИЦА 8

Сравнение насыщенных растворов с одинаковыми показателями преломления в разных системах

Температура 15°

n	KCl — NaCl — H <sub>2</sub> O		KCl — MgCl <sub>2</sub> — H <sub>2</sub> O		NaCl — MgCl <sub>2</sub> — H <sub>2</sub> O		KCl — NaCl — MgCl <sub>2</sub> — H <sub>2</sub> O		
	KCl	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>
1,380	33,65	66,35	47,4	52,60	—	—	—	—	—
1,390	—	—	27,50	72,50	37,6	62,40	25,20	45,20	29,6
1,400	—	—	15,30	84,70	15,70	84,30	14,84	15,52	69,6
1,410	—	—	9,87	90,13	11,40	88,60	10,22	6,93	82,8
1,420	—	—	1,80	98,20	2,80	97,20	4,12	2,71	93,1

Примечания. 1. В таблице представлены весовые проценты сухих солей. 2. Данные таблицы составлены методом интерполирования экспериментальных величин.

состава сухих солей (рис. 9), где построена также изотерма (15°) растворимости по экспериментальным данным (табл. 7). На диаграмме точки равных показателей преломления соединены между собой плавными кривыми через каждые 0,01.

Эти линии мы предлагаем называть изорефрактами.

Таким образом изорефракты на диаграмме „состав—свойство“ являются характерными кривыми с одинаковым свойством, аналогично, например, изотермам, изоплетам, изогидрам и пр.

Для выяснения более точной конфигурации изорефракта в данной системе, необходимо дополнительное экспериментальное определение ряда точек. Достаточно ясно говорит о законе изменения показателя преломления от состава насыщенного раствора. Из

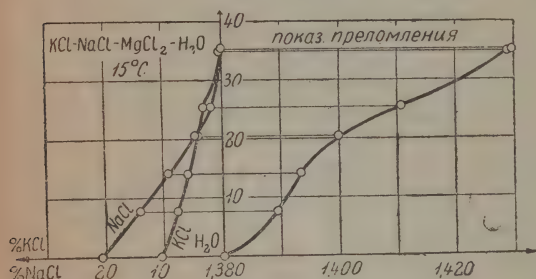


Рис. 8.

Однако и представленный вид изорефракта не исключает изменения показателя преломления рефракты (рис. 9) показывают, что растворы с наибольшим показателем преломления сосредоточены у вершины треугольника MgCl<sub>2</sub>. Отсюда правильными волнами расходятся изорефракты по линии выделения KCl + NaCl в сторону уменьшения содержания в растворе MgCl<sub>2</sub>, причем вершины волн совпадают с границей кристаллизации солей KCl + NaCl.

#### 4. Выводы

1. Изучена изотерма четверной системы KCl — NaCl — MgCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O при 15°, и построена диаграмма „состав — свойство“, причем в качестве свойства взят показатель преломления насыщенных растворов.

2. Показатель преломления растворов может быть применен в качестве измеримого свойства для построения диаграммы „состав — свойство“ в многокомпонентных системах.

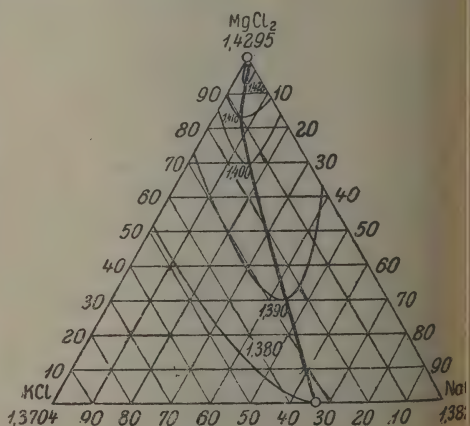


Рис. 9.



3. Конфигурация кривой показателя преломления в более или менее ясной мере отражает вид изотермической кривой растворимости и особенные точки на ней.
4. Введено понятие об изорефрактах — кривой одинаковых показателей преломления насыщенных растворов.
5. В изученной четверной системе  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  построены изорефракты для изотермы  $15^\circ$ .
6. В изученной четверной системе  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  состав насыщенного раствора и его показатель преломления вполне однозначны, т. е. точке этого состава раствора отвечает одно значение показателя преломления.
7. Полученные экспериментальные данные могут быть также применены для практических целей — для вычисления состава насыщенных растворов по определенному показателю преломления.

Поступило в Редакцию  
25 мая 1934 г.

---

# ДЕЙСТВИЕ ИОДИСТЫХ АЛКИЛОВ НА МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

Сообщение I

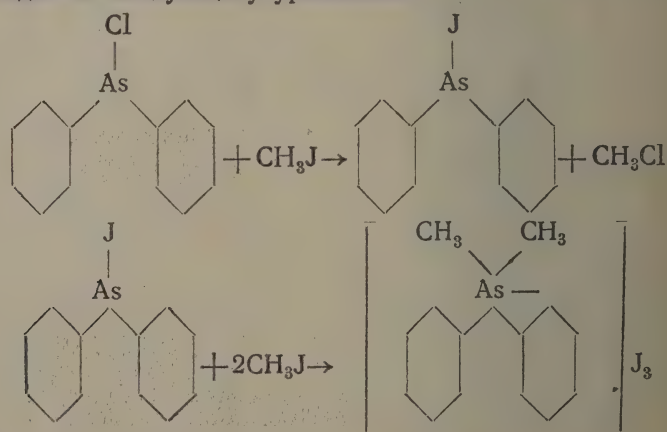
В. С. Малиновский

Гос. ин-т высоких давлений, Ленинград

Вопрос о метилировании мышьякорганических производных фенарсазинового ряда за последнее время приобрел особенный интерес, так как он непосредственно связан с вопросом о строении 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазина, которое не может еще считаться вполне установленным. Так как иодистый метил часто применяется для метилирования органических соединений, то настоящая работа и была предпринята для изучения действия иодистых алкилов, а в частности  $\text{CH}_3\text{J}$ , на гетероциклические соединения мышьяка.

Некоторые авторы уже исследовали эту реакцию. Так, Карпельмейер<sup>1</sup> произвел попытку метилирования фенарсазиновой кислоты с помощью  $\text{CH}_3\text{J}$ , которая окончилась неудачно, Aeschlimann<sup>2</sup> нашел, что при действии иодистого метила и этила на 10-R-9:10-дигидрофенарсазин и на производные феноксарсина получают соответствующие пентавалентные соединения, которые являются продуктами непосредственного присоединения  $\text{CH}_3\text{J}$  к атому мышьяка. То же было ранее установлено Lewis, Lowry и Bergeim.<sup>3</sup> Как было найдено Aeschlimann, Less, McClelland и Niculin,<sup>4</sup> так же идет реакция с  $\text{RJ}$ - и у R-производных дифениларсина.

Большое количество работ посвящено действию иодистых алкилов на алифатические, ароматические и смешанные мышьякорганические соединения. В настоящей работе нет возможности подробно остановиться на этих исследованиях, но необходимо отметить реакцию между дефенилхлорарсином и  $\text{CH}_3\text{J}$ , описанную Steinkopf и Schwen.<sup>5</sup> Ими было найдено, что при этой реакции получается дифенилиодарсин и триодид диметилдифениларсина. Очевидно, в данном случае присоединение  $\text{CH}_3\text{J}$  происходит в две стадии по следующему уравнению:



<sup>1</sup> Rec. Trav. Chim. 43, 57 (1930).

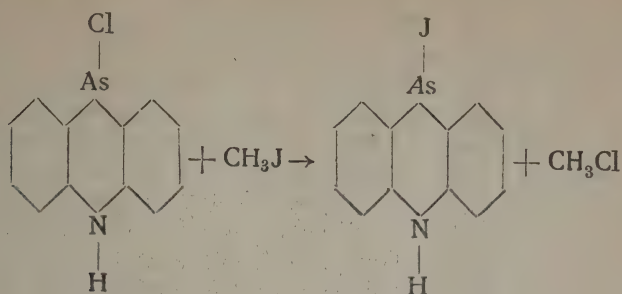
<sup>2</sup> J. Chem. Soc. 413 (1927).

<sup>3</sup> J. Am. Chem. Soc. 43, 892 (1921).

<sup>4</sup> J. Chem. Soc. 66 (1925).

<sup>5</sup> Ber. 54, 1458 (1921).

В настоящей работе было исследовано действие RJ ( $R = CH_3, C_2H_5, (CH_3)_2 = CH - CH_2 - CH_2$ ) на 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазин, хлорфеноксарзин, дифенхлорарзин и 10-хлор-9-ацето-9:10-дигидрофенарсазин. Во всех этих случаях кция идет по уравнению следующего типа:



При соблюдении условий реакции, описанных ниже, не удалось заметить сколько-нибудь значительного образования пентавалентных соединений мышьяка гетероциклического ряда.

По скорости и полноте замены Cl на J при действии  $CH_3J$  в указанных хлоридах можно вывести заключение, что эта реакция идет легче всего с  $(C_6H_5)_2AsCl$ , только легко с хлорфеноксарзином и дифениленхлорарзином, несколько труднее с 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазином, и еще более трудно с 10-хлор-9-ацето-9:10-дигидрофенарсазином. Принципиальной разницы в отношении этих соединений к алкилам не наблюдается.

Кроме этого было исследовано действие RJ ( $R = CH_3, C_2H_5, iso-C_5H_{11}$ ) на оксид 9:10-дигидрофенарсазина. Установлено, что при действии  $C_2H_5J$  и  $C_5H_{11}J$  оксид образуется 10-иод-9:10-дигидрофенарсазин, а при применении иодистого метила образуется пентавалентное соединение, по своему составу близкое к  $C_{14}H_{15}NaSJ_2$ , т. е., очевидно, реакция идет с отщеплением кислорода и в результате ее присоединяется две молекулы  $CH_3J$  на молекулу фенарсазина. Более детальное изучение этой реакции продолжается.

Из 10-R-производных фенарсазина было исследовано только отношение метил-9-ацетил-9:10-дигидрофенарсазина к иодистому метилу. Найдено, что при действии его образуется 10-диметил-иод-9:10-дигидрофенарсазин, аналогично реакциям, описанным вышеуказанными авторами.

## Экспериментальная часть

### 1. Действие $CH_3J$ на 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазин

5 г 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазина и 12,6 г иодистого метила были помещены в запаянную стеклянную трубку. Последняя нагревалась на водяной бане при  $-90^\circ$  в течение 8 час. При вскрытии охлажденной трубки было обнаружено повышенное давление за счет хлористого метила. Твердый продукт реакции перекристаллизовывался из спирта. Получены две фракции кристаллов красного цвета. I плавилась при  $218-219^\circ$ , II — при  $205^\circ$ . По анализу и всем свойствам продукт тождествен с 10-иод-9:10-дигидрофенарсазином. Выход 6,3 г —  $94,6\%$ .

### Анализ

I фр. 0,2740 г вещ. и 0,3132 г вещ.: пошло на титрование 0,1 н. раств.  $J_2$ :  $14,85 \text{ см}^3$  и  $17,04 \text{ см}^3$ .

Найдено  $\%_0$ : As 20,31; 20,39.

II фр. 0,2080 г вещ.: пошло на титрование 0,1 н.  $J_2$   $11,54 \text{ см}^3$ .

Найдено  $\%_0$ : As 20,79

$C_{12}H_9$  N As. Вычислено  $\%_0$ : As 20,32.



2. Действие  $C_2H_5J$  на 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазин

3 г 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазина с 7 г  $C_2H_5J$  были помещены в запаянную трубку и нагревались на водяной бане при  $80-90^\circ$  в течение 36 час. После перекристаллизации из спирта было получено 2 г красных кристаллов с т. пл.  $209-210^\circ$ . По исследовании продукт оказался идентичным с 10-иод-9:10-дигидрофенарсазином. Несколько пониженная т. пл. объясняется небольшой примесью не вошедшего в реакцию хлорпроизводного.

3. Действие  $C_5H_{11}J$  на 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазин

5 г 10-хлор-9:10-дигидрофенарсазина и 18 г иодистого изоамила были помещены в запаянную стеклянную трубку и нагревались на парафиновой бане в течение 12 час. при  $140-160^\circ$ . После вскрытия трубки жидкость была отогнана и получено небольшое количество I фракции, кипящей при  $101-109^\circ$  (хлористый изоамил- $101^\circ$ ), а II фракция состояла из чистого иодистого изоамила, кипящего при  $146-148^\circ$ .

После перекристаллизации из спирта твердого продукта получено 3,8 г красных кристаллов с т. пл.  $214-218^\circ$  и 1 г вещества с т. пл.  $209-212^\circ$ . Выход  $72,2\%$  от теории.

## Анализ

I фр. 0,4831 г; на титр пошло  $26,48 \text{ см}^3$  0,1 н.  $J_2$ .  $\% \text{ As } 20,54$ .

0,2624 г " "  $14,40 \text{ см}^3$  0,1 н.  $J_2$ .  $\% \text{ As } 20,57$ .

II фр. 0,2168 г; на титр пошло  $11,80 \text{ см}^3$  0,1 н.  $J_2$ .  $\% \text{ As } 20,37$ .

0,3034 г " "  $16,52 \text{ см}^3$  0,1 н.  $J_2$ .  $\% \text{ As } 20,41$ .

В среднем найдено  $\% \text{ As } 20,47$ .

$C_{12}H_9NaAsJ$ . Вычислено:  $\% \text{ As } 20,32$ .

Продукт идентичен с 10-иод-9:10-дигидрофенарсазином.

4. Действие  $CH_3J$  на дифениленхлорарсин

1,8 г дифениленхлорарсина было помещено в запаянную стеклянную трубку вместе с 6,7 г иодистого метила. Трубка нагревалась на водяной бане при  $84-90^\circ$  в течение 8 час. При вскрытии трубки было обнаружено повышенное давление за счет хлористого метила.

Твердый продукт перекристаллизован из спирта и получено 1,6 г кристаллов желто-оранжевого цвета с т. пл.  $165-165$ . Выход  $66,1\%$  теоретического.

## Анализ

0,1950 г вещ. пошло на титров.  $11,23 \text{ см}^3$  0,1 н.  $J_2$ .  $\% \text{ As } 21,59$

0,2609 " "  $14,95 \text{ см}^3$  0,1 н.  $J_2$ .  $\% \text{ As } 21,48$ .

$C_{12}H_8AsJ$ . Вычислено  $\% \text{ As } 21,88$ .

По всем свойствам продукт идентичен с дифенилениодарсином.

5. Действие  $CH_3J$  на хлорфеноксарсин

2 г хлорфеноксарсина вместе с 9 г  $CH_3J$  в стеклянной запаянной трубке нагревались на водяной бане в течение 8 час. При вскрытии трубки обнаружен  $CH_3Cl$ . После перекристаллизации из спирта выделено 2,3 г золотистого продукта с т. пл.  $145-146^\circ$ . Выход  $-81,8\%$ .

## Анализ

0,3985 г; пошло на титров.  $21,95 \text{ см}^3$  0,1  $J_2$ .  $\% \text{ As } 20,64$ .

0,2713 " "  $15,12 \text{ см}^3$  0,1  $J_2$ .  $\% \text{ As } 20,89$

$C_{12}H_8OAsJ$ . Вычислено  $\% \text{ As } 20,26$ .

По всем свойствам продукт идентичен с иодфеноксарсином.

6. Действие  $CH_3J$  на 10-хлор-9-ацето-9:10-дигидрофенарсазин

5,9 г 10-хлор-9-ацето-9:10-дигидрофенарсазина были запаяны вместе с 11 г  $CH_3J$  в стеклянную трубку, которая нагревалась на водяной бане в течение 20 час. При вскрытии трубки обнаружено значительное давление, образовавшееся за счет  $CH_3Cl$ . Твердый продукт перекристаллизован из спирта, получено 5 г игольчатых кристаллов желтого цвета с т. пл.  $246^\circ-248^\circ$ . Выход  $77,8\%$  от теории.

Анализ на As

0,6036 г вещ.: пошло на титр. 29,06 см<sup>3</sup> 0,1 J<sub>2</sub>. %о. As — 18,09  
 0,3515 г вещ.: пошло на титр. 16,96 см<sup>3</sup> 0,1 J<sub>2</sub>. %о. As — 18,09  
 C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON AsJ. Вычисленно %о: As 18,24

Анализ на J

0,3592 г вещ.: Пошло на титр. 8,55 см<sup>3</sup> 0,1 н. AgNO<sub>3</sub>. %о: J 30,21  
 C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ONAsJ. Вычислено %о: J 30,88

Продукт идентичен по всем свойствам с 10-иод-9-ацето-9:10-дигидрофенарсацином.

7. Действие CH<sub>3</sub>J на оксид 9:10-дигидрофенарсасина.

5 г оксида нагревались вместе с 14 г CH<sub>3</sub>J в запаянной трубке в течение час. на водяной бане при 80—90°. Получено после перекристаллизации из спирта 6 г кристаллического вещества красного цвета (иглы) с т. пл. 138—142°. Вещество не титруется непосредственно иодом, не дает красного окрашивания с конц. SO<sub>4</sub>, хорошо растворяется в спирте, ацетоне и т. п. растворителях, не растворимо в эфире, бензоле и т. п.

Анализ на As

0,6885 г вещ.: пошло на титр. 27,44 см<sup>3</sup> 0,1 J<sub>2</sub>. %о As 14,94  
 0,4623 г " " " " 18,50 см<sup>3</sup> 0,1 J<sub>2</sub>. %о As 15,00

Анализ на J

0,5303 г вещ.: пошло на титр. 16,27 см<sup>3</sup> 0,1 н. р. AgNO<sub>3</sub> %о: J 38,95  
 0,5748 г вещ.: " " " 17,67 см<sup>3</sup> 0,1 н. р. AsNO<sub>3</sub> %о: J 39,01

8. Действие C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J на оксид 9:10-дигидрофенарсасина.

7,8 г оксида фенарсасина запаивались в стеклянной трубке с 22 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J и гревались в парафиновой бане при 110—120° в течение 30 час. После перекристаллизации из спирта получено 7,0 г мелких красных игл с пл. 208—212°. Выход 60,9% от теории.

Анализ на As

0,2254 г вещ.: пошло на титр. 12,43 см<sup>3</sup> 0,1 н. J<sub>2</sub>. %о: As 20,67  
 0,3007 г вещ.: " " " 16,45 см<sup>3</sup> 0,1 н. J<sub>2</sub>. %о: As 20,50  
 C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>NAsJ. Вычислено %о: As 20,32

Вещество идентично с 10-иод-9:10-дигидрофенарсацином.

9. Действие C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>J на оксид 9:10-дигидрофенарсасина.

5 г оксида фенарсасина нагревались в запаянной трубке с 16 г иодистого изола на парафиновой бане при 150° в течение 18 час. После вскрытия трубки ла выделена жидкость и твердые кристаллы.

При разгонке жидкости было получено 2 фракции: I—в количестве 1,1 г с кип. 90—140° (основная масса 95%) и II—в количестве 12,8 г с т. кип. 130—3° (изоамилиодид). Жидкости далее не исследовались.

Кристаллы после перекристаллизации из спирта оказались идентичны с 10-иод-9:10-дигидрофенарсацином. Т. пл. 213—216°. Выделено 5,8 г. Выход 78,6% от теории.

Анализ на As

0,2616 г; пошло на титров. 13,63 см<sup>3</sup> 0,1 н. J<sub>2</sub>. %о As 20,30  
 0,3469 " " " 18,86 " J<sub>2</sub>. %о As 20,38  
 C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NAsJ. Вычислено %о: As 20,32

10. Действие CH<sub>3</sub>J на 10-метил-9-ацетил-9:10-дигидрофенарсасин. 10-метил-9-ацетил-9:10-дигидрофенарсасина (полученного действием уксусного иодида на метилфенарсасин) и 7 г CH<sub>3</sub>J нагревались на водяной бане в течение





СИНТЕЗ  $\beta$ -ФЕНИЛБУТАНОЛА

С. П. Лагереv

Из четырех фенилбутанолов нормального строения не описан был до сих пор только  $\beta$ -изомер.  $\alpha$ -и- $\sigma$ -фенилбутанолы описаны Брауном.<sup>1</sup>  $\gamma$ -фенилбутанол описан Клягсом<sup>2</sup>.

$\beta$ -фенилбутанол нами был синтезирован обычным способом по Гриньяру через магний-бромбензил и пропионовый альдегид.

Получение пропионного альдегида описано многими авторами, в том числе Апатьевым и Сабатье.<sup>3</sup>

Все эти методы недостаточно разработаны и дают малые выходы, причем получается обычно пестрая смесь продуктов окисления — кислот, альдегидов, ацеталей и эфиров.

Нами был приготовлен пропионовый альдегид с т. кип. 49—51° окислением пропилового спирта хромовым ангидридом с выходом 45%.

Реакция велась в 1½-литровой колбе, соединенной с мешалкой капельной воронкой и обратным полунаклонным холодильником, в котором температура выходной воды держалась около 45—55°, а поступающей 65—70°. Этот холодильник соединялся со вторым вертикально поставленным, который в свою очередь соединялся с приемником, охлаждаемым льдом (колба Бунзена). Окисление велось при постоянном кипении реакционной смеси и хорошем перемешивании.

В колбу с мешалкой помещалось 60 г чистого пропилового спирта, растворенного в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, и к нему по каплям прибавлялся раствор 200 г хромового ангидрида в 400 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при соблюдении вышеуказанных условий.<sup>4</sup> Собранный конденсат сушился сульфатом натрия и перегонялся. Из 60 г спирта получается 30 г и более пропионного альдегида с т. кип. 40—51°.

Для синтеза  $\beta$ -фенилбутанола было взято 15 г магниевых стружек, 85 г бромистого бензила и 29 г пропионного альдегида. Реакция образования магний-бромбензила начинается с большим трудом, даже при прибавлении нескольких капель бромистого этила или кристаллика иода. При ведении реакции требуется предосторожность, так как от сильного охлаждения реакция останавливается и торично начинается с еще большим трудом, а при быстром ведении в значительном количестве образуется дибензил с т. пл. 52°. Поэтому реакцию лучше вести возможно медленнее.

Магниевые опилки для этой реакции вовсе не пригодны, так как образуется преимущественно дибензил.

<sup>1</sup> СЫ. 1911, II, 2, 1635.

<sup>2</sup> Вег. 37, 2312.

<sup>3</sup> Ж. Р. Х. О. 8, 535; Апп. Х. (8), 4663.

<sup>4</sup> В описанных аналогичных способах окисления указывается прибавление спирта окислителю. Однако избыток окислителя не позволяет удалить достаточное количество альдегида из сферы реакции и он окисляется до кислоты.

При фракционировании в вакууме получено 52 г  $\beta$ -фенилбутанола, который имеет следующие константы:

Т. кип. при 25 мм. и 124—127°;  $d^{16}_4 = 0,989$ ;  $n^{16}_D = 1,430$ .

MR найд. 41,00; вычисл. 41,10.

Реакция на гидроксильную группу по Церевитинову-Чугаеву: навеска 0,1327. Получено  $\text{CH}_4$  (0° и 760 мм 16,8 см<sup>3</sup>), что соответствует одной гидроксильной группе в частице с молекулярным весом  $M = 150$ .

Определение С и Н 0,1383 г вещ.: 0,1144 г  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 0,4060 г  $\text{CO}_2$

Найдено %: Н 9,32; С 80,00.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ . Вычислено %: Н 9,33; С 80,00.

### $\beta$ -Бромбутилбензол

Бромид  $\beta$ -фенилбутанола был получен действием сухого газообразного бромистого водорода на  $\beta$ -фенилбутанол в эфирном растворе. Газообразный бромистый водород получался бромированием сухого бензола в присутствии железных опилок. Полученный газ пропускался через обратный поставленный холодильник, две склянки Тищенко, наполненные битым стеклом, замешанным на красном фосфоре с водой, и затем в склянку Тищенко с эфирным раствором обрабатываемого алког. Последняя склянка дальше закрывалась от доступа влаги склянкой с эфиром и серной кислотой. Замещение гидроксила на бром идет легко при комнатной температуре, и для 30 г вещества поглощение вычисленного количества газа заканчивается в 12 час. После этого пропускался еще бромистый водород часа 4—5. При этом получается выход бромида до 90% теоретического.

Бромид представляет собою слезоточивую жидкость, легко бурющую в воздухе и имеет следующие константы:

Т. кип. 112° при 15 мм;  $d^{20}_4 = 1,2137$ ;  $n^{20}_D = 1,6100$ .

MR найдено 43,60, вычислена 43,66,

Анализ на бром по Степанову:

0,2567 г вещ.: оттитровано брома — 0,0950 г

Найдено %: Br 37,00

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$ . Вычислено %: Br 37,50

По второму анализу найдено брома в веществе 37,39%.

### Бензойный эфир $\beta$ -фенилбутанола

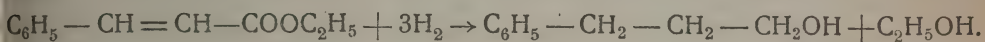
Эфир был получен нагреванием на водяной бане бензойнонатриевой соли с бромидом в спиртовом растворе в течение 6 час. В колбу с обратным холодильником было дано 5 г бромида, 3,5 г бензойнонатриевой соли и 25 см<sup>3</sup> этилового спирта, как растворителя. По прекращении нагревания спирт отгонялся, остаток промывался горячей водой, извлекался эфиром, тщательно промывался водой, разбавленной серной кислотой, и опять водою. Эфирный раствор сушился прокаленным сульфатом натрия, эфир отгонялся, а остаток перекристаллизовывался из петролейного эфира. Бензоат представляет собою кристаллы в виде листочков и имеет т. пл. 115—116°.

Поступило в Редакцию  
16 июня 1934 г.

## КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ КОРИЧНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

С. П. Лагерев

Гидрирование сложных эфиров водородом *in statu nascendi* в спирты часто применяется в лабораторной практике. Но не все эфиры так легко гидрируются. Например, эфиры коричной кислоты при обработке амальгамой натрия или натрием кипящем спирте по Буво едва дают 5% первичного фенилпропанола. Эта реакция рассчитывается на присоединение 6 атомов водорода и выражается следующей емой:



Кроме больших расходов материалов и сложности операции обычного восстановления в данном случае этот метод при низких выходах становится непригодным поэтому понятно стремление новых исследований провести нужное гидрирование обычным методом под давлением в присутствии катализаторов.

Среди других различных эфиров американскими исследователями недавно было проведено каталитическое гидрирование коричноэтилового эфира под давлением.<sup>1</sup> Это гидрирование, по указанию авторов, было проведено в медном автоклаве в присутствии хромово-медного катализатора, приготовленного по английскому патенту,<sup>2</sup> при рабочем давлении водорода 220 атм. и температуре 250° в продолжение 12 час. При этом был получен продукт с выходом 80%, который имел т. кип. при давлении 8 мм ртутного столба 111—112°.

Этот продукт авторами принят за первичный фенилпропанол.

Нами был приготовлен указанный выше катализатор, который по виду представляет собою легкоподвижную черную пыль, и с ним было проведено гидрирование коричноэтилового эфира в стальном автоклаве емкостью 5 л.

Было взято 80 г эфира, 7 г катализатора, дано первоначальное давление водорода 150 атм. Опыт продолжался 12 час. при 250° и давлении 220—225 атм. После охлаждения автоклава продукт был взят бензолом и после фильтрации от катализатора и отгонки растворителя был подвергнут перегонке в вакууме. При этом нами было получено 60 г вещества, которое имело т. кип. 110—112° при 8 мм.

Однако полученный нами продукт оказался гидрокоричным эфиром и по реакции Цереветинова-Чугаева не обнаружено следов гидроксила. Анализы показали следующее:

1. Анализ на гидроксильную группу отрицательный.
2. Определение молекулярного веса криоскопическим методом.

0,1700 г веш. 10,39 г бензола;  $\Delta t = 0,38^\circ$

Найдено  $M = 171,6$  и 172

Вычислено  $M = 178$  для эфира гидрокоричной кислоты

3. Определение С и Н

0,1329 г веш.: 0,0966 г  $\text{H}_2\text{O}$  и 0,3616 г  $\text{CO}_2$ .

Найдено %: Н 8,05; С 73,12

Вычислено для этил. эфира гидрокоричн. кислоты % Н и 8,00; С 74,15.

<sup>1</sup> Adkins a. Connor, J. Amer. Soc. 52, 4349 (1931); 53, 1091.

<sup>2</sup> Britische Patente 1926, № 301 и 806.



Омыление этилового эфира гидрокоричной кислоты. Взято 5 г вещ., КОН 20  $\text{см}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ . Смесь нагревалась на водяной бане 2 часа. При подкислении выпала белая масса, которая при перекристаллизации из горячей воды дала игольчатые кристаллы в виде игл с т. пл.  $47^\circ$ , что соответствует гидрокоричной кислоте.

Число нейтрализации.

навеска 1,2912 г; металл. натрия 0,3529 г

Навески растворены в спирте в мерных колбах по 100  $\text{см}^3$ . Титровано с фенолфталеином. На 10  $\text{см}^3$  раствора натрия пошло раствора вещества 17,8  $\text{см}^3$ . Отсюда  $M = 150$ , что соответствует гидрокоричной кислоте.

Повторным гидрированием получены те же результаты и не обнаружено следов спиртовых групп.

Фенилпропанол первичный и этиловый эфир гидрокоричной кислоты в вакууме мало отличаются по т. кип. Первый кипит при 15 мм и  $124^\circ$ , второй 12 мм и  $120^\circ$ ; но возможно, что при гидрировании в медном автоклаве получена именно фенилпропанол.

Поступило в Редакцию

17 июня 1934 г.

## ИМЕНЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ К ТИТРОВАНИЮ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Ю. А. Болтунов и М. А. Ворсина

В 1919 г. I. C. Hosteter и H. S. Roberts,<sup>1</sup> нашли, что при титровании растворов закисного железа потенциал палладия при титровании, не зависит от окислительных количеств закисного и окисного железа, тогда как потенциал платины ко изменяется в точке нейтрализации. Эти авторы предложили пользоваться, при титровании растворов закисного железа бихроматом, палладиевым и платиновым электродами; такие пары электродов они назвали биметаллическими. В дальнейшем, ряд авторов применяли разнообразные пары для титрования окислительно-восстановительных систем. В 1929 г. Kahlenberg и Krueger,<sup>2</sup> и в 1930 г. Kahlenberg и Holt<sup>3</sup> подробно исследовали ряд электродов для титрования кислот и щелочей, указав наиболее подходящие для этих целей пары. H. Britton<sup>4</sup> с соавторами изучали вольфрамовый и сурьмяный электрод; Poroff и Mc Cherny<sup>5</sup> показали, что пара Pt—каломелевый электроды является очень хорошим индикатором при титровании кислот и щелочей. Furman и Low<sup>6</sup> впервые исследовали изменение потенциала каждого из электродов пары Pt—Ni. Banchetti<sup>7</sup> изучал изменение различных сплавов в качестве электродов для ациди- и алкалиметрии; Ross<sup>8</sup> изучил возможность применения ряда металлов и амальгам. В этих работах авторы не производили систематического исследования электродов и не останавливались на теории биметаллических пар, за исключением Poroff и Mc Cherny, Willard и Fenwick,<sup>9</sup> которые рассматривают электроды из металлов пластового ряда как газовые—кислородные. Поэтому, в нашей работе мы занялись систематическим исследованием различных пар электродов с целью выяснения наиболее пригодных для ациди- и алкалиметрии, а также привели ряд соображений относительно возможного механизма изменения э. д. с. этих пар.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения э. д. с. применялась обычная компенсационная установка с линейкой; в качестве нуль-инструмента служил зеркальный гальванометр, чувствительностью около  $10^{-9}$ . Электроды применялись в виде проволоки или пластинки и помещались в стеклянную трубку или непосредственно, или при помощи пипетки. Электроды погружались в испытываемый раствор, помещавшийся в широкогорлой склянке объемом около 100 см<sup>3</sup>. Раствор все время перемешивался механической мешалкой. Применялись следующие растворы: 0,1 н.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 н. NaOH, 0,1 н. CH<sub>3</sub>·COOH; для которых предварительно устанавливались.

<sup>1</sup> J. Am. Chem. Soc. 41, 1337 (1919).<sup>2</sup> Trans. Am. Elektroch. Soc. 56, 201 (1929).<sup>3</sup> Trans. Am. Elektroch. Soc. 57, 113 (1930).<sup>4</sup> J. Chem. Soc. 829 (1930); 458 (1931).<sup>5</sup> J. ind. eng. Chem. 20, 543 (1928).<sup>6</sup> J. Am. Chem. Soc. 55, 1310 (1933).<sup>7</sup> Gaz. 62, № 10 (1932).<sup>8</sup> Ind. Eng. Chem. Analyt. 1, 125 (1929).<sup>9</sup> J. Am. Soc. 44, 2504, 2516 (1922).

Нами были исследованы следующие пары электродов: Pt—Sb; Pt—Ni; Pt—Pt—Pd; Ni—каломель; Pt—Al; Pt—W; Pt—Sn; Pt—Pb; Pt—Mo; Pt—Pt—Cu; Pt—уголь; Pt—Cr; Pt—Fe; Pd—Ni; W—Ni.

На основании полученных нами результатов все рассмотренные пары электродов можно разделить на следующие группы:

- I. Pt—Sb; Pt—Ni; Pd—Ni; Pt—Co; Sb—C; Ni—каломель.
- II. Pt—W; Pt—Mo; Pt—Ta; W—Ni
- III. Pt—Fe; Pt—Cu; Pt—уголь; Pt—Cr; Pt—Al; Pt—Pb; Pt—Sn.

К первой группе относятся пары, э. д. с. которых отличается устойчивостью хорошей воспроизводимостью при многократном применении одних и тех же электродов и резким изменением э. д. с. в точке нейтрализации. Такими же свойствами обладают пары второй группы, за исключением того, что W-, Mo- и Ta-электроды дают воспроизводимые результаты только при однократном их применении (см. ниже).

ТАБЛИЦА 1

Изменение э. д. с. пары Pt—Sb при титровании 3 см<sup>2</sup>  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> раствором 0,1 н. NaOH

Колич. прибавленных см <sup>3</sup> NaOH	Э. д. с. в mV
0	326
0,5	280
1,0	262
1,5	248
2,0	232
2,5	213
2,8	184
3,0	150
3,05	360
3,1	390
3,5	461
4,0	482

Э. д. с. пар электродов, отнесенных к третьей группе, отличается большой неустойчивостью и неопределенностью, не дает резкого изменения э. д. с. в точке нейтрализации, а потому эти пары не могут быть рекомендованы в качестве индикаторных пар электродов.

Переходим к рассмотрению отдельных пар электродов первой группы.

Пара Pt—Sb. Сурьмяный электрод изготовлялся по методу Жукова и Авсеевича.<sup>1</sup> При титровании 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> раствором 0,1 н. NaOH э. д. с. пары изменялась согласно кривой рис. 1. На кривой точке нейтрализации отмечен резко выраженный минимум. В табл. 1 приведены величины э. д. с. пары Pt—Sb при титровании.

Через 1/2—1 мин. после прибавления каждой порции раствора NaOH, э. д. с. достигала определенной величины и больше не изменялась.

Изменения потенциалов отдельных электродов (Pt—насыщ. каломел., Sb—насыщ. каломел.) представлены на кривых рис. 3 и 4. Сравнивая отдельные экспериментальной кривой изменения э. д. с. пары Pt—Sb с кривыми изменения потенциалов отдельных электродов, не трудно убедиться в том, что они подобны частям кривой изменения э. д. с. пары. Складывая кривые изменения потенциалов отдельных электродов, так как

$$\pi_{\text{Pt—нас. каломел.}} - \pi_{\text{Sb—нас. каломел.}} = E_{\text{Pt—Sb}}$$

<sup>1</sup> Zts. Elektroch. 35, 351 (1929); Ж. Ф. Х. 1, 99 (1930).



лучаем кривую изменения пары (кривая II). В результате такого сложения получаем кривую, аналогичную экспериментальной кривой изменения э. д. с. Очевидно, что Pt в этой паре положительна, а Sb отрицательна.

Следует отметить, что сурьмяный электрод в виде палочки обладает очень устойчивым потенциалом, а потому не может быть рекомендован в качестве индикаторного электрода.

В данной паре мы имеем электроды, потенциалы которых в средах кислых и щелочных изменяются в противоположных направлениях. Эта пара очень точно вызывает точку нейтрализации, однако применять ее возможно только при титровании минеральных кислот щелочами. Обратное титрование проводить с этой парой нельзя, так как окисел сурьмы при  $pH > 9$  растворяется и сурьмяный электрод перестает работать как индикаторный электрод. Нельзя применять эту пару также и для титрования органических кислот: уксусной, винной и т. д., так как окисел сурьмы растворим в указанных кислотах.<sup>1</sup>

Пары Pt—Ni; Pt—Co; Pt—Ni; Ni—каломел. В качестве электродов применялись пластинки, вырезанные из жести соответствующего металла, длиной 1,5 см, шириной 3—4 мм; эти пластинки при помощи пинцета вставлялись в стеклянные трубки; контакт с измерительной цепью осуществлялся при помощи ртути, налитой в трубку. Эти пары электродов являются лучшими, отличаются устойчивой э. д. с., хорошей воспроизводимостью при многократном применении одних и тех же электродов и простотой изготовления электродов. Эти пары применяются для титрования как сильных, так и слабых кислот, а также для титрования щелочей кислотами. Хотя результаты получаются при титровании даже 0,001 н. растворов сильной кислоты. При титровании слабых кислот э. д. с. устанавливается в течение  $1/2$ —1 мин. после добавления каждой порции раствора титранта, а при титровании слабых кислот это время удлиняется до 3 мин.

Изменение э. д. с. этих пар при титровании сильных кислот NaOH представлено на кривых рис. 5, 6, 7 и 8. Изменение потенциалов электродов этих пар происходит в щелочной и кислой средах в одном направлении, а потому для определения точки нейтрализации следует вычислять относительное изменение э. д. с. на единицу прибавленного раствора, т. е.  $\Delta E/\Delta V$ ; максимальному значению относительного возрастания  $\Delta E/\Delta V$  будет отвечать точка нейтрализации (табл. 2).

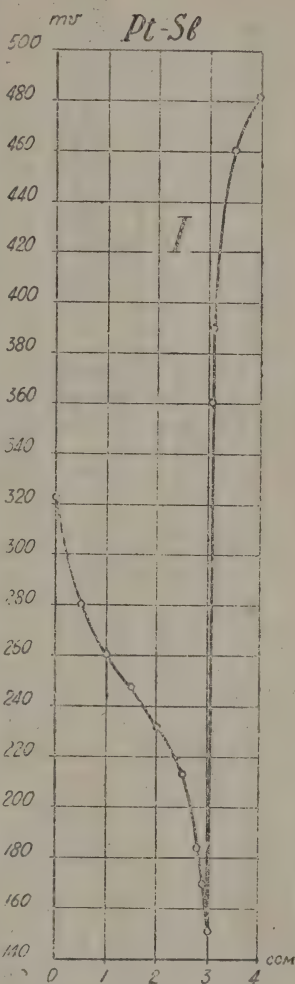


Рис. 1.

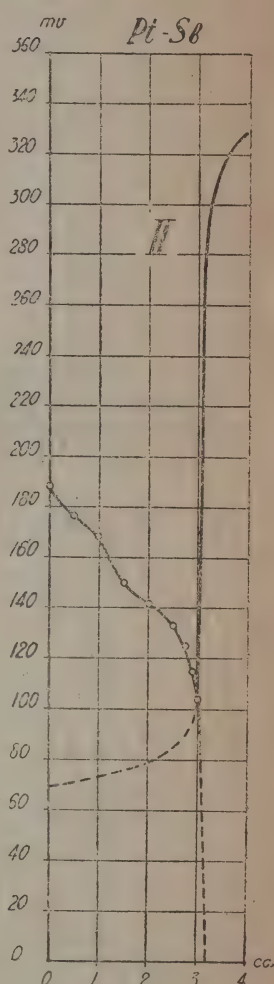


Рис. 2.

<sup>1</sup> Ж. О. Х. 2, 407 (1930).

ТАБЛИЦА 2

Изменение э. д. с. пары Pt—Ni при титровании 10 см <sup>3</sup> 0,1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> раствором 0,1 н. NaOH			
Кол. прибавлен- ных см <sup>3</sup> 0,1 н. NaOH	Э. д. с. (mV)	$\frac{E_1 - E_2}{\Delta V}$	Относит. воз- растание $\Delta E/\Delta V$
0	340		
1	326	14	
2	315	11	3
3	305	10	1
4	295	10	0
5	288	7	3
6	285	3	4
7	283	2	1
8	280	3	1
9	270	10	7
9,5	262	16	6
9,8	254	27	11
9,9	248	60	23
9,95	218	190	130
10	178	4800	610
10,1	136	400	400
10,7	78	200	200
11,5	62	40	160

На кривой рис. 5 показано изменение потенциала Ni в паре с насыщенным каломелевым электродом при титровании H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> едким натром; на кривой рис. 6 — изменение потенциала Ni при титровании NaOH серной кислотой. Кривые

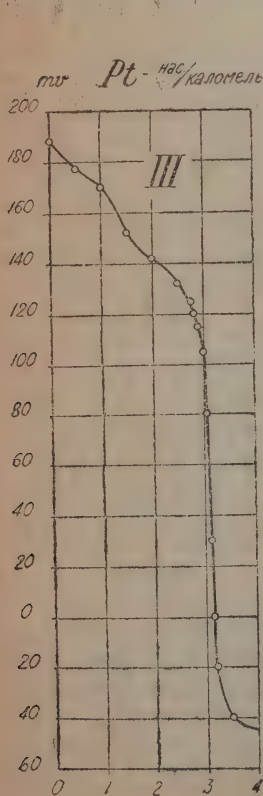


Рис. 3.

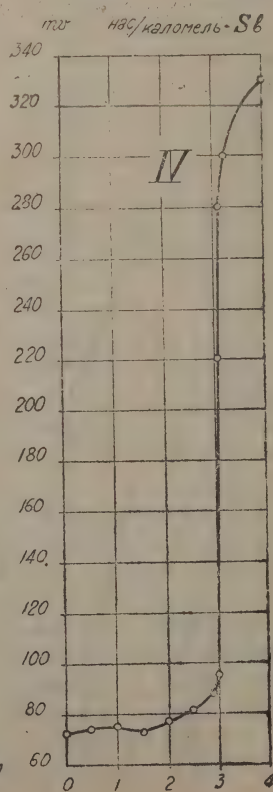


Рис. 4.

изменения потенциала Ni при титровании 0,1 н. CH<sub>3</sub>COOH едким натром не отличается по форме от кривой титрования сильной кислоты (рис. 2). Эти пары могут применяться при титровании как сильных, так и слабых кислот, не исключая органических, а также для титрования щелочей. В присутствии пар Pt—Ni и Ni—нас. каломел., производимое титрование 0,01 н. и 0,001 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и в этих случаях получались кривые изменения э. д. с. с резко выраженной точкой нейтрализации. Сказанное здесь, в одинаковой степени относится к парам Pt—Co; Pd—Ni; ведут себя совершенно аналогично паре Pt—Ni, а потому на них останавливаться не будем.

Из рассмотренных здесь наилучшими являются пары Pt—Ni и Ni—нас. каломел.; эти пары можно применять в любых случаях аналитической алкаиметрии; кроме того Pt и Ni являются доступными металлами, тогда как Pd и Co реже встречаются в лабораториях.

Кривую изменения э. д. с. при титровании с парой Pt—Ni (а та

евидно Pt—Co и Pd—Ni) можно получить из разности потенциалов отдельных электродов, т. е. из разности э. д. с. Pt—нас. каломел. и Ni—нас. каломел., как

$$E_{\text{Pt-Ni}} = E_{\text{Pt-нас. каломел.}} - E_{\text{Ni-нас. каломел.}}$$

какая кривая приведена на рис. 10.

Как и следовало ожидать, и в этом случае кривую изменения э. д. с. пары мы можем получить из кривых изменения потенциалов отдельных электродов.

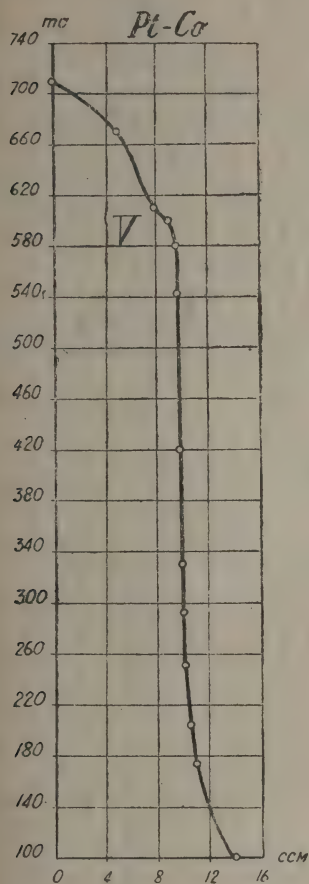


Рис. 5.

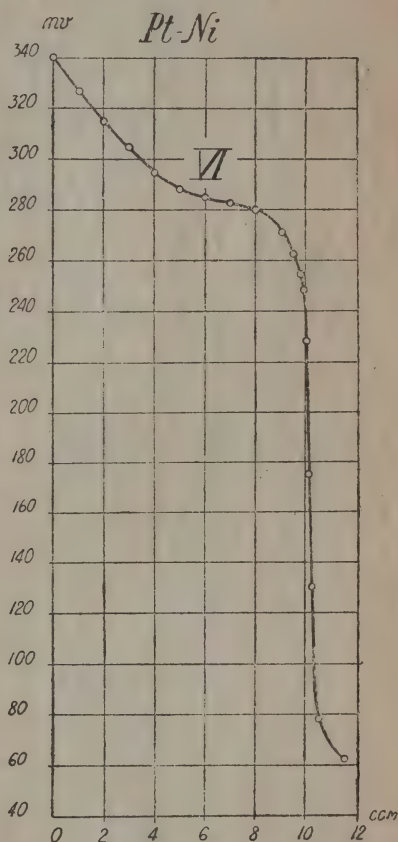


Рис. 6.

Пара Pt—Pd. Кривая изменения э. д. с. не приводится нами, она аналогична кривой изменения э. д. с. пары Pt—Ni. Эту пару можно рекомендовать как очень удобную и надежную. По своим свойствам она близка к парам электродов только что описанным.

Пара уголь—Sb. Сурьмяный электрод изготовлялся по методу Жукова и Авсеевича (loc. cit.), а в качестве угольного электрода применялся уголь дуговых фонарей. Кривая изменения э. д. с. этой пары (рис. 11) обладает резко выраженным минимумом. Однако этот минимум не отвечает точке нейтрализации. Количество оттитрованной кислоты всегда оказывается меньше истинного. Наблюдаемая ошибка достигает 5—7%. Это можно объяснить адсорбцией кислот углем. Такое предположение кажется нам весьма правдоподобным, так как применявшийся уголь содержал значительное количество примесей в виде глин, которые являются хоро-



шими адсорбентами. В силу этих явлений данная пара не может быть применяема в тех случаях, когда требуется достаточная точность.

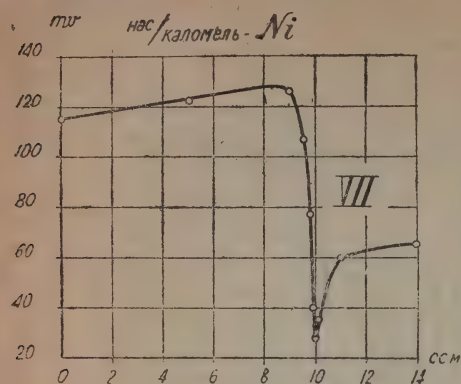


Рис. 7.

Вторая группа пар электродов: Pt—W; Pt—Mo; Pt—Ta; W—Pt. Изменение э. д. с. этих пар представлено на соответствующих кривых рис. 12—14. При первом применении этих пар при титровании кислот получаются упомянутые кривые; на этих кривых не трудно обнаружить истинную точку нейтрализации. Но при повторном применении тех же электродов резко изменяется э. д. с. в точке нейтрализации, и потенциал становится в высшей степени неустойчивым. Обрабатывая W-, Mo- и Ta-электроды в концентрированной  $\text{HNO}_3$  или анодным током в щелочном растворе, можно восстановить эти электроды, — они снова работают как индикаторные, но только при однократном применении. Holt и Kahlenberg, и Kahlenberg и Kueger рекомендуют вольфрам в качестве очень хорошего индикаторного электрода, не упоминая

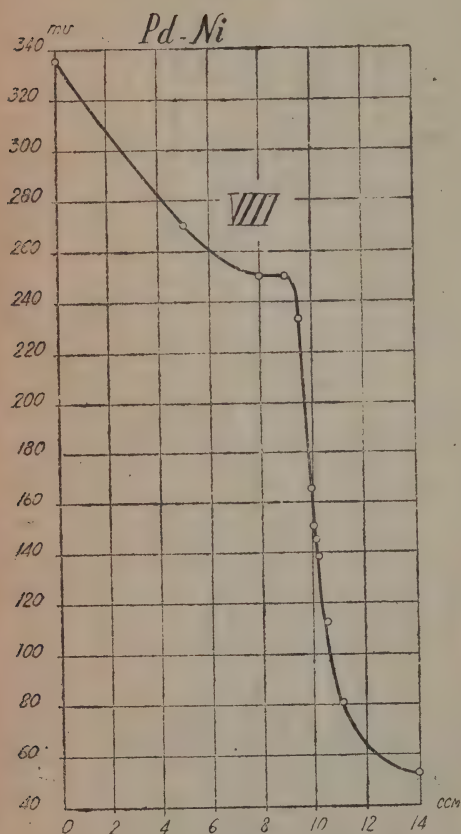


Рис. 8.

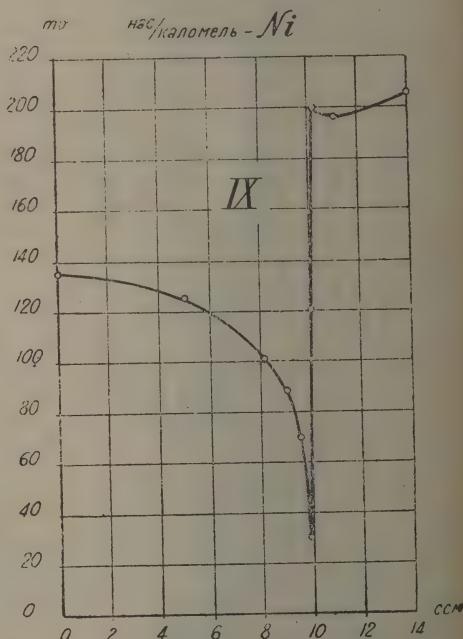


Рис. 9.

однако, о возможности многократного применения вольфрама при титровании. Указанные пары применять при титровании щелочей кислотами нельзя: в щелочных растворах не удается получить устойчивой э. д. с. этих пар. Электрод из электрохимически осажденного вольфрама, по нашим наблюдениям, ничем не отличается от электрода из жести этого металла.

Наконец, пары электродов, отнесенные нами к третьей группе, применять в титровании не представляется возможным, так как, как было уже указано, эти пары не обладают устойчивой э. д. с. в растворах любой концентрации водородных ионов.

Нами было исследовано влияние некоторых веществ, так называемых „отрастителей“, на потенциалы Ni- и Pt-электродов. Ионы  $\text{CN}'$  и  $\text{SO}_3''$  влияют на потенциал Ni уже при концентрации  $M/1\,000\,000$ ; потенциал становится неустойчивым, наблюдается резкое изменение потенциала в точке нейтрализации.  $\text{H}_2\text{S}$  не влияет на

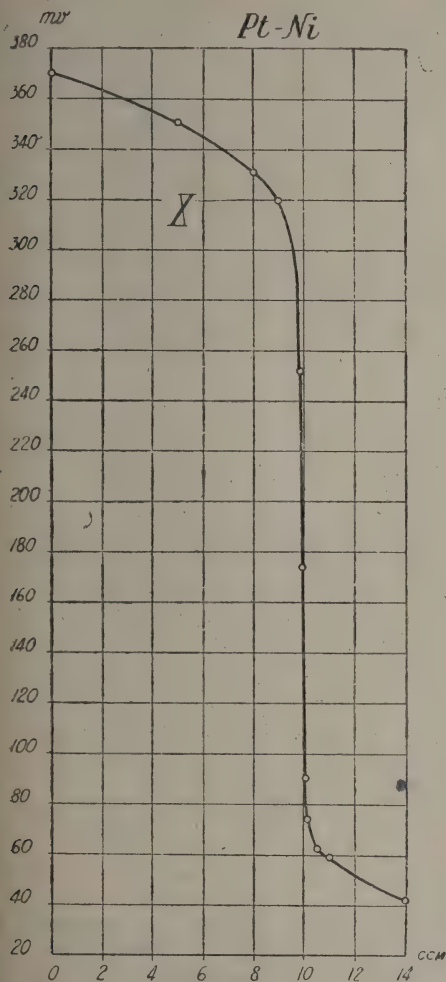


Рис. 10.

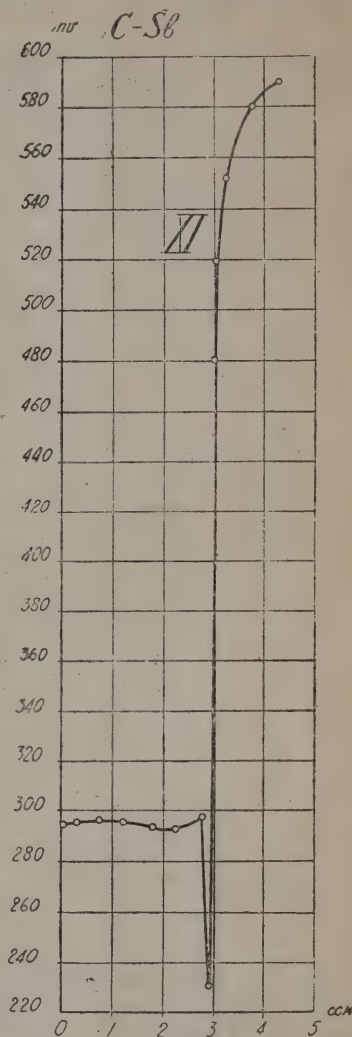


Рис. 11.

Потенциал Pd и Pt электродов до концентрации 3 мм/л; при больших концентрациях потенциал электрода становится неустойчивым. Особенно интересным является поведение Ni-электрода в растворах, содержащих  $\text{H}_2\text{S}$ . Даже при значительных концентрациях  $\text{H}_2\text{S}$  (в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) потенциал Ni не изменяется. При этом электрод покрывается черной пленкой, которая в некоторых случаях спадает на дно сосуда; при этом точка нейтрализации на кривой не смещается.

Мы рассматриваем Pt- и Pd-электроды как кислородные, — их потенциал изменяется с изменением концентрации водородных ионов. Действительно, кривые тит-

рования кислоты щелочью (рис. 3) в присутствии пары Pt—насыщ. каломел. логичны кривым титрования в присутствии кислородного электрода. Остальные электроды мы рассматриваем как оксидные. Теория оксидных электродов разработана W. M. Clark'ом и I. M. Kolthoff и B. B. Hartong.<sup>1</sup> Потенциал такого оксидного электрода изменяется, в зависимости от концентрации  $H^+$  по уравнению

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+],$$

где  $E_0 = \frac{RT}{2F} \ln K'$  ( $K'$  — постоянная, зависящая от природы металла). Это подтверждается тем, что при погружении такого электрода в раствор сильной кислоты потенциал устанавливается быстрее, чем в растворе слабой кислоты; окисел металла очевидно, растворяется быстрее в сильной кислоте. W-, Mo- и Ta-электроды после однократного применения не работают как индикаторные; в щелочах устойчивого потенциала они не имеют; это происходит потому, что их окислы растворимы в щелочах. Обработкой сильно окисляющими агентами эти окислы, повидимому, восстанавливаются на поверхности электрода. Титруя кислоту щелочью в присутствии оксидных электродов и не доводя титрование до точки нейтрализации (до  $pH \approx 6$ ) электроды не теряют способность работать как индикаторные, что можно объяснить только тем, что их окислы при этом не растворяются.

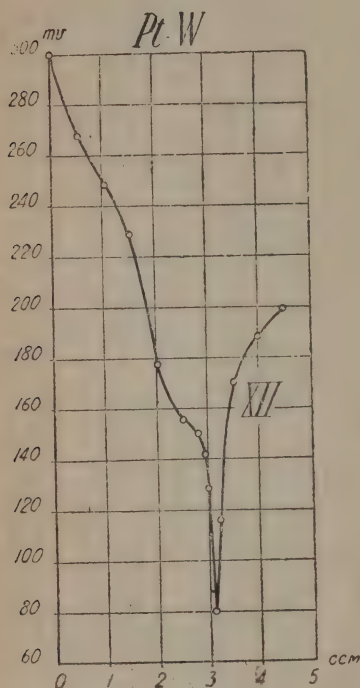


Рис. 12.

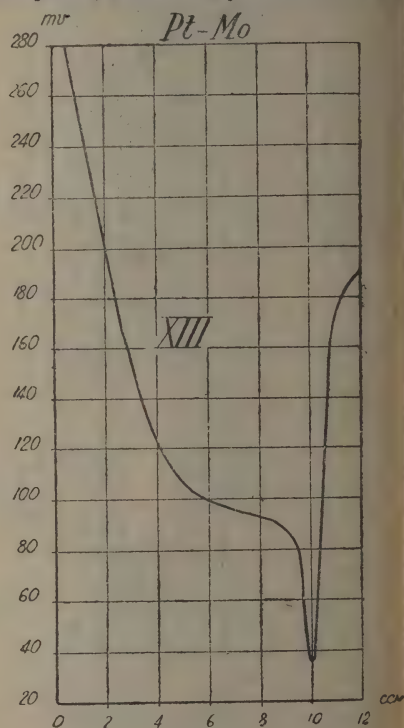


Рис. 13.

В точке нейтрализации э. д. с. пары резко изменяются; кривая идет перпендикулярно абсциссе. По мере приближения к точке нейтрализации концентрация водородных ионов уменьшается и при определенном для каждого металла значении  $pH$  происходит выпадение гидрата окисла металла; при этом концентрация ионов металла резко уменьшается и потенциал металла становится отрицательным.

В точке нейтрализации э. д. с. пары резко изменяются; кривая идет перпендикулярно абсциссе. По мере приближения к точке нейтрализации концентрация водородных ионов уменьшается и при определенном для каждого металла значении  $pH$  происходит выпадение гидрата окисла металла; при этом концентрация ионов металла резко уменьшается и потенциал металла становится отрицательным.

<sup>1</sup> W. M. Clark, The determination of hydrogen ions, pp. 423; Kolthoff и Hartong Rec. trav. chim. P. B. 44, 113 (1925).



по данным Н. Т. S. Britton'a и его сотрудников гидраты окислов металлов выпадают:

$\text{Ni}(\text{OH})_2$	при $\text{pH} = 6,7$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	" $\text{pH} = 6,8$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	" $\text{pH} = 5,45 - 7$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	" $\text{pH} = 4,15 - 6,5^1$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	" $\text{pH} = 5,34$
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	" $\text{pH} = 1,86$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	" $\text{pH} = 6$ (приблизительно)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	" $\text{pH} = 1,3$

В настоящее время в литературе нет указаний на величину  $\text{pH}$ , при которой происходит выпадение гидратов окислов  $\text{Sb}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{Ta}$ .

Нами найдено, что лучшими электродами для оксиди- и алкалометрии являются  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ , а также  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{Ta}$  при однократном их применении. Гидраты окислов  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  выпадают вблизи точки нейтрализации; этому обстоятельству отвечает резкое изменение э. д. с. пары. Повидимому, гидраты окислов  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{Ta}$ , судя по их поведению при титровании, также выпадают при  $\text{pH}$  близком к 7. Весьма вероятно, что индикаторными электродами могут служить те металлы, гидраты окислов которых выпадают при  $\text{pH}$  близком к 7.

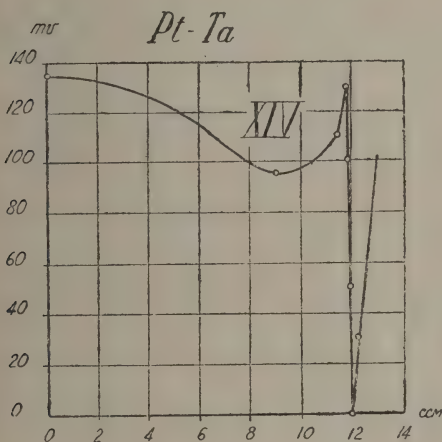


Рис. 14.

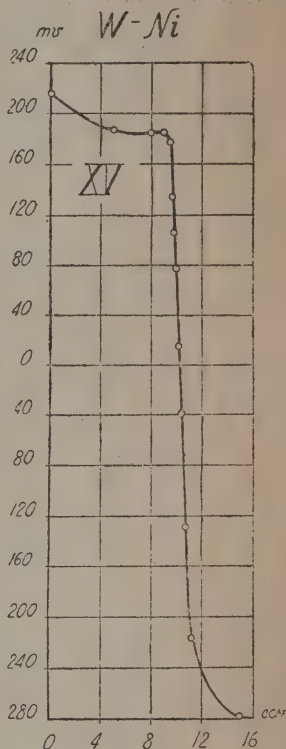


Рис. 15.

Нетрудно видеть, что наклон кривой изменения э. д. с. вблизи точки нейтрализации почти перпендикулярен абсциссе. Действительно, дифференцируя приведенное выше уравнение по  $[\text{H}^+]$  имеем:

$$\frac{dE}{d[\text{H}^+]} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} = \text{tg} \alpha = \text{наклону кривой}.$$

Гидрат окисла никкеля выпадает при  $\text{pH} = 6,7$  или  $[\text{H}^+] = 1,9 \cdot 10^{-7}$ . Подставляя это значение, а также значения  $R$ ,  $T$  и  $F$ , получаем:

$$\frac{dE}{d[\text{H}^+]} = 1,3 \cdot 10^5 = \text{tg} \alpha, \text{ или } \alpha \approx 90^\circ.$$

<sup>1</sup> Для 0,1 н. растворов, по данным В. Р. Nikolsky и V. I. Paramonova [Z. phys. Chem. A. 159, 47 (1932)].

Приведенные кривые достаточно ясно указывают на эту закономерность. К такому же результату мы пришли бы для кобальта и для других металлов, гидраты окислов которых выпадают при рН от 4 до 7. Наклон кривой изменения потенциала Sn-электрода в точке выпадения гидрата окисла был бы иным, а именно около  $40^\circ$ .

1. Были изучены 17 пар электродов в применении к титрованию кислот и щелочей.

2. Из изученных пар электродов наилучшими для указанных целей являются пары: Pt—Ni; Pd—Ni; Pt—Sb; Pt—Co; Ni—каломел.; Pt—Pd. В присутствии этих пар возможно титровать как сильные, так и слабые кислоты, даже при больших разбавлениях (до 0,001 н.), а также и щелочи.

3. Указан возможный механизм изменения э. д. с. пары электродов в точке нейтрализации.

Поступило в Редакцию

1 июля 1934 г.

---

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОШЕДШЕГО ЧЕРЕЗ НЕГО СВЕТА

Н. Н. Андреев

Кафедра общей химии Военно-медицинской академии, Ленинград

Определение оптическим путем размеров в коллоидных системах наталкивается на большие затруднения из-за недостаточно разработанных условий экспериментального применения теории Рэлея и Ми. Не меньшие трудности возникают из-за малой чувствительности методов измерения светорассеяния.

В настоящей работе сделана попытка применения теории Ми для измерения размеров частиц по производимому ими светорассеянию. В виду того, что получаемые значения светорассеяния очень малы, определение производилось по измерению прошедшего через коллоидную систему света.

Измерения производились с помощью фотоэлемента.

По теории Рэлея<sup>1</sup> светорассеяние во все стороны от  $n$  частиц равно:

$$I = \frac{24 \pi^3 I_0}{\lambda^4 x^2} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 n v^2, \text{ при } n = \frac{M}{4\pi x^2}; \quad n v^2 = \frac{M v}{d} = \frac{M 4 \pi r^3}{3d},$$

да

$$I = \frac{32 \pi^4 I_0 M}{\lambda^4 x^2 d} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 r^3 = \frac{32 \pi^4}{\lambda^4} \cdot \frac{I_0 M}{x^2 d} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 r^3$$

длина волны падающего света,  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $M$  — масса рассеивающего вещества,  $x$  — расстояние от частицы до глаза наблюдателя,  $v$  — объем вещества,  $r$  — радиус частицы,  $m = \frac{m_1}{m_0}$  и  $m_1$  и  $m_2$  — показатели преломления вещества и среды.

При неизменных  $I_0$ ,  $x^2$ ,  $m_1$  и  $m_0$  можно первое уравнение представить в виде:

$$I = I_0 K_1 n v^2 \text{ или } I = K_2 n v^2,$$

и

$$I = I_0 K_3 r^6 \text{ или } I = K_4 r^6.$$

Уравнение Рэлея приложимо для частиц очень малых размеров, но точных размеров он не устанавливает и только Ми<sup>2</sup> на основании теоретических положений ограничивает применимость закона Рэлея для частиц с радиусами до 0,05  $\mu$ .

Результатом явного недоразумения являются попытки приложить уравнение Рэлея к частицам всяких размеров. Исходят из того, что светорассеяние возможно только при определенных соотношениях между длиной волны и радиусом частиц и при других их отношениях будет иметь место отражение света. Некоторые авторы<sup>3</sup> считают, что в уравнении Рэлея, представленном в виде:

$$I = K n r^6$$



достаточно вместо  $r^6$  подставить  $r^2$ , чтобы его сделать применимым для всяких радиусов. Не входя в критику этого очевидного недоразумения, можно сказать только, что уравнение

$$I = Knr^2,$$

указывая на пропорциональность светового эффекта квадрату радиуса, является уравнением эмпирическим и ничего общего, кроме одинаковых обозначений и форм, с теоретическим уравнением Рэлея не имеет.

Ми<sup>2</sup>, основываясь на электромагнитной теории, дает такое уравнение для светорассеяния частицами коллоидного золота:

$$R = NVF; F = \frac{4\pi}{\lambda} \alpha^3 (|\mathcal{U}_1|^2 + |\mathcal{P}_1|^2 + |\mathcal{U}_2|^2); \alpha = \frac{2\pi\rho}{\lambda},$$

$$\mathcal{U}_1 = u_1 \frac{m^2 - v_1}{m^2 + 2w_1}; \mathcal{P}_1 = u_1 \frac{v_1 - 1}{1 + 2w_1}; \mathcal{U}_2 = \frac{\alpha^2}{12} u_2 \frac{m^2 - v_2}{m^2 + 1,5w_2},$$

где  $N$  — число частиц,  $V$  — объем частицы,  $\lambda$  — длина волны в растворителе,  $\rho$  — радиус,  $m$  — отношение между показателями преломления вещества и среды,  $u_1, u_2, v_1, v_2$  и  $w_1, w_2$  — некоторые комплексные функции, скобки  $|\ |$  обозначают, что берется только действительная часть выражения,  $R$  — светорассеяние.

Подставляя в уравнения  $R = NVF$  соответствующие данные для светорассеяния  $R$ , получим после замены  $R$  и  $\rho$  прежними обозначениями  $I$  и  $r$ :

$$I = \frac{32\pi^4}{\lambda^4} (|\mathcal{U}_1|^2 + |\mathcal{P}_1|^2 + |\mathcal{U}_2|^2) r^3$$

для  $I_0 = 1$ ;  $x = 1$  и  $M = 1$ .

Для очень малых по размеру частиц членами  $(\mathcal{P}_1)$  и  $(\mathcal{U}_2)$  можно пренебречь, так как  $u_1, v_1$  и  $w_1$  делаются равными единице, то

$$|\mathcal{U}_1|^2 = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2},$$

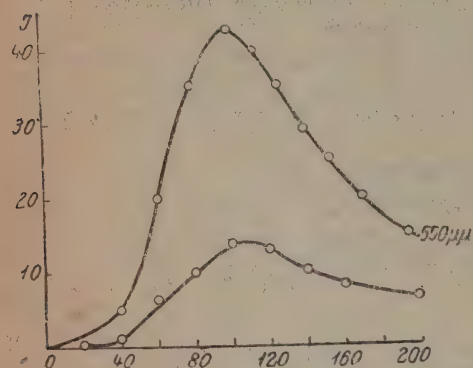


Рис. 1.

а следовательно, уравнение Ми превращается в

$$I = \frac{32\pi^4}{\lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 r^3,$$

т. е. в уравнение Рэлея.

Таким образом его уравнение является частным случаем уравнения Ми, когда частицы имеют радиусы до 0,05  $\mu$ .

Уравнение Ми, выведенное им для частиц коллоидного золота, было приложено Блюмером<sup>4</sup>, Гансом<sup>5</sup> и др. для диэлектриков для всех размеров частиц. Для иллюстрации привожу рис. 1, где графически изображена зависимость между светорассеянием и величинами радиусов для  $\lambda = 420$  и  $550 \mu\mu$  (по абсцисс даны радиусы, по ординат — светорассеяние).

Вводя в уравнение Ми величины  $I_0, x$  и  $M$ , получим

$$I = \frac{32\pi^4}{\lambda^4} (|\mathcal{U}_1|^2 + |\mathcal{P}_1|^2 + |\mathcal{U}_2|^2) \frac{I_0 M}{x^2 d} r^3.$$

Теории Рэлея и Ми дают возможность вычислить полное светорассеяние от любого числа частиц по приведенным уравнениям. Экспериментальное измерение светорассеяния этих вычисленных величин дать не может. Действительно, свет, проходящий через некоторый объем дисперсной системы, благодаря рассеянию оказывается от слоя к слою, и потому в каждом слое падающий свет будет иметь

большую интенсивность, чем в предыдущем, а потому будет меньше и интенсивность рассеянного света. Так как измеряется светорассеяние от всего объема, т. е. суммы всех слоев, то оно и будет всегда меньше теоретически вычисленного формулам Рэлея и Ми.

Для количественного учета этих отношений и перенесения теоретических выводов Ми и Рэлея при экспериментальном пользовании ими нужно воспользоваться уравнением Ламберта-Бэра:

$$I' = I_0 e^{-Kcd},$$

$I'$  и  $I_0$  — прошедший и падающий свет,  $c$  — концентрация поглощающего вещества,  $d$  — число слоев системы и  $K$  — постоянная, так называемый коэффициент поглощения. Применяя уравнение к дисперсным системам и учитывая, что поглощение света здесь зависит от светорассеяния, а также, что концентрация в дисперсных системах не имеет обычного смысла, потому что одно и то же количество вещества при различной степени дисперсности начнет давать различное светорассеяние, тем для частиц с радиусами до  $0,05 \mu$  по Рэлею:

$$I' = I_0 e^{-\frac{32\pi^4}{\lambda^4} \cdot \frac{M}{x^2 d} r^3 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2}$$

для частиц без ограничения размера по Ми:

$$I' = I_0 e^{-\frac{32\pi^4}{\lambda^4} \cdot \frac{M}{dx^2} r^3 (|X_1|^2 + |Y_1|^2 + |Z_1|^2)}$$

уда, обозначая  $|X_1|^2 + |Y_1|^2 + |Z_1|^2 = A$ ,

им:

$$\frac{\lg I_0 - \lg I'}{0,4343} = \frac{32\pi^4 M}{\lambda^4 x^2 d} r^3 A \quad \text{и} \quad r^3 A = \frac{(\lg I_0 - \lg I') \lambda^4 x^2 d}{0,4343 \cdot 32\pi^4 M}$$

Если вычислить по Ми для данной длины волны падающего света, для определенного показателя преломления и для разных размеров радиусов величину  $A$ , то можно определить для тех же радиусов  $r^3 A$ , а отсюда построить теоретическую кривую для разных  $r$ .

Получив из опыта интенсивность ослабленного света  $I'$  коллоидными растворами и подставив экспериментальные данные и величины, связанные с условиями опыта  $x$ ,  $\lambda^4$ ,  $I_0$ ,  $M$  и  $d$  в предыдущее уравнение, можно вычислить значения  $r^3 A$  изучаемых коллоидных растворов и, таким образом, определить графически их размеры радиусов.

На основании этих теоретических соображений были поставлены опыты определения средних размеров частиц в коллоидных растворах канифоли. Показатель преломления канифоли был определен с помощью рефрактометра Пульфриха.

Для водородной линии  $H\gamma$  он был найден равным 1,564. Растворы канифоли готовились вливанием точно приготовленного спиртового раствора, содержащего  $0,002545 \text{ г}$ , в воду. Конец пипетки с отмеренным количеством спиртового раствора канифоли опускался под воду, налитую в мерную колбу, и раствор медленно выпускался с непрерывным встряхиванием колбы, а затем вода доливалась до метки. При таких условиях получался совершенно однородный коллоидный раствор, не содержащий видимых простым глазом частиц.

Растворы с разными концентрациями канифоли вливались в кюветку с плоскопараллельными стенками с размерами  $1,8 \text{ см} \times 1,8 \times 3$ . Освещенный объем был равен  $9,3 \text{ см}^3$  и измерение светорассеяния производилось с помощью фотоэлемента в аппарате, описанном раньше<sup>6</sup>. Кроме светорассеяния измерялось поглощение света, производилось при положении кюветки между фотоэлементом и источником света.



Там, где надо было исследовать изменение степени дисперсности, приготовленные растворы с содержанием канифоли 0,002545 г в 50 см<sup>3</sup> разбавлялись 12,5 см<sup>3</sup> воды и в них измерялось ослабление прошедшего света для определения радиуса. Другие 50 см<sup>3</sup> раствора смешивались с 12,5 см<sup>3</sup> 0,48 н раствора KCl. При такой концентрации хлористого калия коагуляция не наступала, но степень дисперсности медленно изменялась. Для ее измерения полученная смесь наливалась в кюветку, изменение интенсивности прошедшего света измерялось через некоторые промежутки времени.

Ослабление интенсивности света при прохождении через коллоидную систему являлось результатом рассеяния света частицами, водой и стенками кюветы. По смыслу всех дальнейших расчетов необходимо было получить ослабление света, вызванное только рассеянием частицами; поэтому измерялось предварительно  $I_0$  — фототок при освещении фотоэлемента без кюветы и фототок при прохождении света через кювету с водой  $I_k$ . Разность  $I_0 - I_k$  была равна  $I_{H_2O}$ , т. е. поглощению света водой, таким образом ослабление света, вызванное только рассеянием частиц, было равно

$$I' + I_{H_2O}$$

где  $I'$  — ослабление света, полученное из опыта

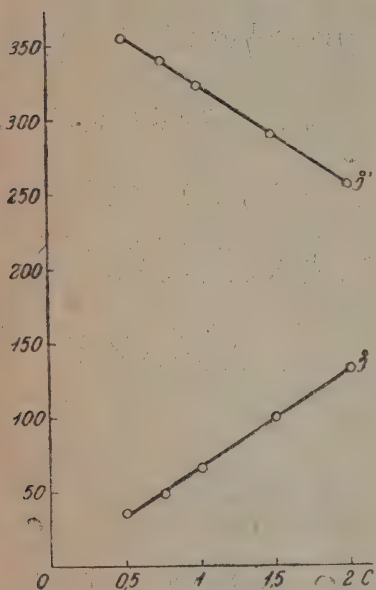


Рис. 2.

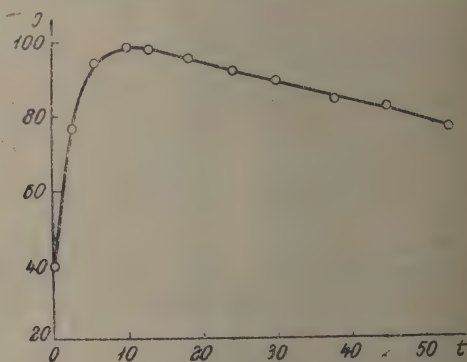


Рис. 3.

В виду того, что частицы рассеивают свет во всех направлениях и часть рассеяния идет в направлении хода лучей, то интенсивность света, прошедшего через коллоидный раствор, меньше истинного на эту часть, и поэтому можно ввести поправку, именно — измеряя рассеянный свет при перпендикулярном положении фотоэлемента к ходу освещающих лучей и полученную величину  $I_\phi$  вычитая из  $I' + I_{H_2O}$ , откуда истинное полное поглощение света  $I'$  равняется  $I' + I_{H_2O} - I_\phi$ .

Поправка эта в условиях приводимых опытов очень мала и ею можно пренебречь.

Ослабление интенсивности света при прохождении через дисперсную систему зависит от его рассеяния коллоидными частицами. В бесцветных золях, где поглощение исключено, должно иметь место равенство

$$I_0 = I' + I,$$

т. е. попадающий свет является суммой прошедшего и рассеянного. Следовательно, вычитая из  $I_0$  полученную величину прошедшего света, найдем интенсивность полного светорассеяния  $I$ .



На рис. 2 кривая 1 и 2 представляют полученные из опыта изменения  $I^0$  и для разных концентраций канифоли. По абсциссе отложены концентрации, по ordinate — интенсивности прошедшего и рассеянного света в миллиметрах шкалы гальванометра.

Кривая рис. 3 изображает изменение светорассеяния во времени, вычисленное предыдущему в случае смещения коллоидной канифоли с раствором хлористого ийя. По абсциссе отложено время в минутах, по ordinate — светорассеяния в миллиметрах шкалы гальванометра.

Для определения радиусов частиц была вычислена кривая изменения  $r^3A$  в зависимости от радиусов, для этого были использованы данные работы Caspersen<sup>7</sup> для  $|U_1|^2$ ,  $|B_1|^2$  и  $|U_2|^2$ , вычисленные им по Ми для  $\lambda = 420 \mu$  падающего та для радиусов от 0,05 до 0,16  $\mu$  и для показателей преломления диспергированных веществ 1,63 и 1,56. Интерполированием были найдены  $|U_1|^2$ ,  $|B_1|^2$  и  $|U_2|^2$   $m = 1,564$ , откуда вычислены необходимые значения для  $Ar^3$  (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Показатель преломления 1,564

 $\lambda$  в пустоте 0,420  $\mu$ ,  $\lambda$  в воде 0,313  $\mu$ 

$\alpha$	$r$	$ U_1 ^2$	$ B_1 ^2$	$ U_2 ^2$	$A$	$Ar^3$
2	0,0705	$56,8 \cdot 10^{-4}$	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$60,62 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-6}$
3	0,0864	$34,8 \cdot 10^{-4}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$42,65 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$
4	0,0996	$20,9 \cdot 10^{-4}$	$10,0 \cdot 10^{-4}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$34,02 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$
5	0,1113	$13,8 \cdot 10^{-4}$	$14,10 \cdot 10^{-4}$	$8,10 \cdot 10^{-4}$	$32,76 \cdot 10^{-4}$	$4,49 \cdot 10^{-6}$
6	0,1221	$9,83 \cdot 10^{-4}$	$16,66 \cdot 10^{-4}$	$10,48 \cdot 10^{-4}$	$32,78 \cdot 10^{-4}$	$5,96 \cdot 10^{-6}$
7	0,1319	$7,15 \cdot 10^{-4}$	$17,61 \cdot 10^{-4}$	$10,76 \cdot 10^{-4}$	$31,32 \cdot 10^{-4}$	$7,20 \cdot 10^{-6}$
8	0,1413	$5,92 \cdot 10^{-4}$	$16,65 \cdot 10^{-4}$	$9,44 \cdot 10^{-4}$	$28,23 \cdot 10^{-4}$	$7,90 \cdot 10^{-6}$
9	0,1475	$5,16 \cdot 10^{-4}$	$13,58 \cdot 10^{-4}$	$9,07 \cdot 10^{-4}$	$24,20 \cdot 10^{-4}$	$7,85 \cdot 10^{-6}$
10	0,1575	$4,28 \cdot 10^{-4}$	$10,26 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-4}$	$17,46 \cdot 10^{-4}$	$6,83 \cdot 10^{-6}$

Полученная кривая приведена на рис. 4, по абсциссе отложены радиусы, по ordinate  $Ar^3$ .

Подставляя в приведенную выше формулу

$$Ar^3 = \frac{(I_0 - I_0^0) x^2 \lambda^4}{0,4343 \cdot 32 \pi^4 M}$$

из опыта  $I_0$  и  $I_0^0$ , получаем и, находя их значения на ординате кривой рис. 4 или интерполированием по табл. 1, определяем соответствующие табл. 1 радиусы на абсциссе.

Найденные таким образом радиусы по величине близки к полученным с помощью ультрамикроскопа<sup>8</sup>.

Рис. 5 изображает изменение светорассеяния в зависимости от радиусов. По абсциссе отложены радиусы, найденные по

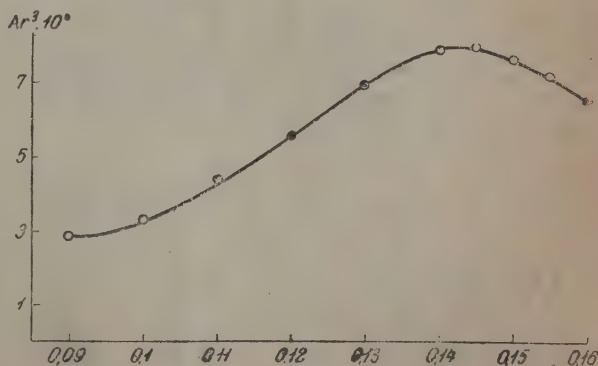


Рис. 4.

ТАБЛИЦА 2

1 см<sup>3</sup> спиртового раствора, содержащее 0,002545 г канифоли, находится в 62,5 см<sup>3</sup> коллоидного раствора, в 9,3 см<sup>3</sup> освещенного объема его содержится 0,0003784 г канифоли. То же отношение сохраняется в случае присутствия в растворе KCl 0,48

$$I_0 = 440 \text{ мм};$$

$$I_{H_2O} = 71,5 \text{ мм}$$

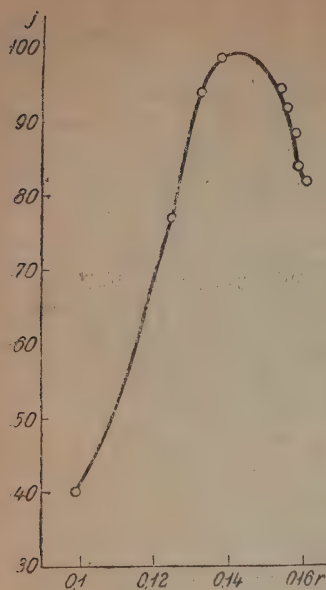


Рис. 5.

Время от нач. смешения кол. раст. с KCl в минутах	$I'$	$I' + I_{H_2O} = \hat{I}'$	$\hat{I} = I_0 - \hat{I}'$	$r$
0	330	401,5	40	0,098
2,25	291	363	77	0,122
5,5	275	346,5	94	0,132
9,5	269,5	341,5	98,5	0,138
13,25	269,5	341,5	98,5	0,138
18,5	272,8	344,3	95,3	0,152
24,5	276,1	347,6	92,4	0,154
30	279,4	351	89	0,157
38,25	283,8	355,3	84,7	0,159
45	286	357,5	82,5	0,161
54	291,5	363	77,0	0,161

ТАБЛИЦА 3

$$I_0 = 390,5; I_{H_2O} = 38,5$$

М в 9,3 см <sup>3</sup>	$I'$	$I_{\phi}$	$\hat{I}' = I' + I_{H_2O} - I_{\phi}$	$\hat{I} = I_0 - \hat{I}'$	$\frac{\lg I_0 - \lg \hat{I}}{M}$	$r$
0,000238	317,1	2	355	35,5	$1,73 \cdot 10^{-10}$	0,112
0,000355	305,3	2,5	340	50,5	$1,68 \cdot 10^{-10}$	0,112
0,000473	287,65	3,0	323	67,5	$1,75 \cdot 10^{-10}$	0,112
0,000710	255,97	4,3	290	100,5	$1,83 \cdot 10^{-10}$	0,114
0,000947	227,4	4,6	258	132	$1,91 \cdot 10^{-10}$	0,116

кривой рис. 4, по ординате — определенные из опыта светорассеяния. Все результаты опытов сведены в табл. 2 и 3.

Сделана попытка применения уравнения Ми и Ламберта-Бэра измерения с помощью фотоэлемента прошедший через коллоидный раствор канифоли свет, чтобы определить ее размеры частиц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rayleigh, Phil. Mag. (5), 47, 377 (1899). — 2. Mi, Ann. d. Phys. (4), 25, 377 (1908).
3. Tolmann, J. Am. Soc. 41, 300 (1919). — 4. Gans, Ann. d. Phys. 76, 29 (1925); 62, 1 (1920).
5. Blummer, Z. f. Phys. 32, 116 (1925); 38, 920 (1926); 39, 195 (1926).
6. Андреев, Ж. О. X. 1, 813 (1931).
7. Caspersen, Koll. Zeit. 60, 151 (1932).
8. Andrejew Kudrjawzew, Stessel, Koll. Zeit. 52, 184 (1930).

## СИНТЕЗ $\beta$ -ХЛОРПРОПИОНОВОЙ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТ ПУТЕМ КОНДЕНСАЦИИ ФОСГЕНА С ЭТИЛЕНОМ

А. Л. Клебанский и К. К. Чевычалова

Лаборатория орган. химии и технологии ГИПИХ

### ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Впервые реакция конденсации фосгена с непредельными углеводородами была описана Ниц-Гарницким, который получил таким путем уксусную и капроновую кислоты. Впоследствии конденсация фосгена с непредельными углеводородами, в частности этиленом и амиленами под действием солнечного света была проведена Липманом<sup>2</sup>. Тотелло<sup>3</sup> тщательным образом проверил эти реакции и не в состоянии был их воспроизвести.

После этого в изучении вопроса конденсации фосгена с непредельными наступает длительный перерыв, вплоть до 1929 г., когда появилась статья Паче<sup>4</sup>. Автор провел эту реакцию целого ряда органических соединений в присутствии катализатора  $AlCl_3$ , применяя раствор фосгена в толуоле. Паче довольно подробно описывает температурные условия реакции, технологию переработки полученного продукта реакции, но ничего не говорит о количестве катализатора и о выходах, за исключением хлорангидрида,  $\beta$ -хлоркоричной кислоты, выход приведен в 68%.

В 1932 г. работа Паче была подвергнута проверке в американской лаборатории Dart Oil Co., но их усилия воспроизвести эти реакции были безуспешны. Работа была напечатана в печать, когда появилась статья Вршавского и Дороганевской (Gaz. Chim. Roum., 64, 53, 1934). Эти авторы проверили данные Паче в растворе как толуола, так, и  $CCl_4$ , но им не удалось обнаружить и следов  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты.

Как видно из приведенной литературы, вопрос об осуществлении конденсации фосгена с олефинами является спорным и трудно утверждать что-либо положительное по этому вопросу.

Если по вопросу конденсации фосгена с олефинами литературные данные весьма бедны, то по вопросу конденсации хлорангидридов кислот с непредельными углеводородами имеется довольно обширный литературный материал.

Так Бланк<sup>6</sup> привел реакцию конденсации ацетилхлорида с изолауреном в присутствии  $AlCl_3$  в растворе сероуглерода.

Крапивин<sup>7</sup> изучил реакцию Фриделя-Крафтса по отношению к целому ряду ароматических соединений, начиная с этилена и кончая октиленом и получая ацетилхлоридом в присутствии  $AlCl_3$  в растворе сероуглерода целый ряд кетонов типа  $CH_3-CO-CH=CH_2$ .

Особенно плохо реакция конденсации идет с этиленом, и автору удалось только получить ничтожные выходы.

Norris и Couch<sup>8</sup> сконденсировали этилен с хлористым бензоилом в присутствии  $AlCl_3$  и получили весьма небольшой выход фенилвинилкетона.

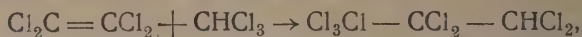
Особенно тщательно изучена реакция между ацетилхлоридом и циклогексаном, первоначально Darzens'om<sup>9</sup>, впоследствии Wieland'om<sup>10</sup>.

Ход реакции присоединения, по данным авторов, рисуется следующим образом: хлорангидрид присоединяется к двойной связи в насыщенном соединении, образуя скелет; от последнего отщепляется  $HCl$ , с образованием ненасыщенного кетона.

Эта точка зрения на ход реакции находит подтверждение в работах Крапивина<sup>7</sup>, Darzens'a, Wieland'a, а также Böseken'a.



Wieland даже выделил промежуточный  $\beta$ -хлоркетон и таким путем подтверждает механизм этой реакции. Böseken'у<sup>11</sup> удалось с помощью  $\text{AlCl}_3$  присоединить  $\text{CHCl}_3$  к тетрахлорэтилену по следующей схеме:



что также говорит в пользу точки зрения Wieland'a на механизм процесса.

На основании своих данных для олефинов некоторые авторы делают попытку этот ход реакции обобщить для ароматических соединений и утверждают, что принцип первоначального присоединения хлорзамещенных углеводородов и хлорангидридов кислот с последующим отщеплением  $\text{HCl}$  имеет место во всех случаях в реакции Фриделя-Крафтса.

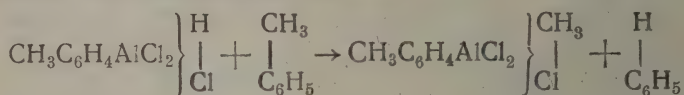
Каталитическая функция  $\text{AlCl}_3$  большинством авторов объясняется образованием комплексного соединения между  $\text{AlCl}_3$ , с одной стороны, и галоидо-замещенными углеводородами с другой стороны, причем, очевидно, для того, чтобы реакция протекала между двумя компонентами, необходимо допустить образование тройной системы<sup>12</sup>.

Что касается вопроса о механизме взаимодействия между обоими компонентами и  $\text{AlCl}_3$  и о характере образующегося комплекса, то здесь существуют самые разнообразные мнения.

Так, одни авторы, как Böseken, Steele<sup>13</sup>, допускают образование продукта присоединения  $\text{AlCl}_3$  с галоидоалкилом, который затем реагирует с углеводородом путем отщепления  $\text{HCl}$ . При этом  $\text{AlCl}_3$  не действует каталитически, а реагирует в стехиометрических отношениях, вследствие того, что он вступает в соединение с конечным продуктом реакции с образованием тройного соединения.

Повышение активности молекул благодаря взаимодействию с  $\text{AlCl}_3$  авторы склонны объяснять структурными изменениями при образовании комплекса, которые вызывают некоторое разрыхление этих связей в молекуле.

Другие авторы<sup>15</sup>, а в последнее время Schröeter, Leone<sup>16</sup> склонны думать, что происходит молекулярное соединение  $\text{AlCl}_3$  с ароматическим углеводородом, причем реакция идет следующим образом:



Единственным недостатком этих двух схем является их совершенная незнательность, так как авторам в большинстве случаев не удалось выделить промежуточные соединений с  $\text{AlCl}_3$  и доказать их действительное строение.

Так же недостаточно доказано общепринятое мнение об образовании в момент реакции тройного комплекса из компонентов реакции и  $\text{AlCl}_3$ , по крайней мере не установлено строение этого комплекса.

Для фосгена наличие такого комплекса установлено достаточно точно. Baer<sup>17</sup> установил наличие трех различных соединений  $\text{AlCl}_3$ , которые получают один из другого путем последующего разложения; из них  $5\text{COCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ , наиболее богатое  $\text{COCl}_2$  — является начальным продуктом и получается при растворении  $\text{AlCl}_3$  в избытке фосгена.

Это бесцветная жидкость, разлагающаяся при  $30^\circ$  на  $3\text{COCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ ; последнее соединение при  $50^\circ$  разлагается на высшую форму соединения, более устойчивую, не изменяющуюся до  $150^\circ$ ; это — кристаллическое соединение, имеющее формулу  $2\text{COCl}_2 \cdot 4\text{AlCl}_3$ . Как бы то ни было, поскольку речь идет о конденсации фосгена с непредельными, наличие одного комплексного соединения, а именно  $\text{AlCl}_3$ , с одним из компонентов, с фосгеном, можно считать установленным.

Весьма вероятно и образование тройного комплекса, что видно хотя бы из наблюдения, по мере развития реакции, нерастворимого густого, тяжелого осадка, в котором в основном содержатся продукты реакции, так как для выделения требуется всегда разложение этого слоя водой или каким-либо другим путем.

Из этого условия вытекает важная роль, наряду с катализатором, и растворителя в реакции Фриделя-Крафтса. Действительно, если тройной комплекс, который является конечным продуктом реакции, мало растворим в среде, в которой идет реакция, то очевидно равновесие сдвигается в сторону образования тройного комплекса по мере его выпадения в осадок и удаления из зоны реакции, и таким путем растворитель направляет реакцию в эту сторону; вот почему реакция образования хлористого бензоила и фосгена в присутствии  $AlCl_3$  идет сравнительно благоприятно в растворе сероуглерода<sup>18</sup>. В других растворителях эта реакция идет другую сторону с образованием бензофенона.

Переходя к реакции конденсации олефинов с фосгеном и останавливаясь на работе Паче, кажется мало вероятным, чтобы реакция шла в сторону образования хлорангидрида кислоты.

По описанию и по проведенным нами опытам раствор толуола получается совершенно однородным, окрашенным в темный цвет, и никакого расслоения жидкости не наблюдается. При таких условиях трудно ожидать, чтобы реакция остановилась на промежуточной стадии образования хлорангидрида кислоты. Вероятнее всего было бы ожидать, что хлорангидрид  $\beta$ -хлоркислоты будет дальше реагировать этиленом с образованием  $\beta$ -дихлоркетона или продукта отщепления  $HCl$  — дивинилкетона.

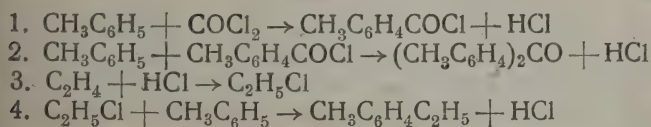
Предложенный им растворитель толуол сам настолько реакционно способен фосгену, что с наибольшей вероятностью следует ожидать образования преимущественно пара-дитолилкетона, что и действительно подтверждается опытами.

Весьма сомнительной кажется в работе Паче и методика выделения продуктов реакции. При условии разложения комплекса водой, как бы осторожно ни работали, трудно допустить, чтобы при одновременном разложении фосгена удалось бы сохранить неприкосновенно хлорангидрид  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты, который легко гидролитически расщепляется. Всего вероятнее было бы допустить, если даже реакция идет, что продукт реакции омыляется, и его удастся выделить в виде свободной паразамещенной кислоты.

Это нас побудило с самого начала отнестись к работе Паче с известным предубеждением. Действительно, опыт оправдал наши опасения: работу Паче воспроизвести не удалось.

Нами проведена серия опытов конденсации фосгена с этиленом в растворе толуола, но никаких следов хлорангидрида кислоты в продуктах реакции обнаружить не удалось; в качестве главного продукта реакции был выделен пара-дитолилкетон. Наряду с этим получается небольшое количество промежуточной фракции, кипящей при соответствующей этилтолуолу.

Образование этих основных продуктов реакции может быть представлено следующей схемой:



Наряду с этим получается небольшая низки кипящая фракция, которая на основании чисто качественных исследований представляет собой продукт полимеризации этилена неопределенного характера. Действительно, указанный продукт обесцвечивает  $KMnO_4$  и бромную воду, не реагирует с семикарбазидом и гидросиламином.

Убедившись в непригодности толуола как растворителя в этой реакции, мы перешли к проведению этой конденсации в растворе сероуглерода.

Последний с успехом применялся Крапивиным в его работах при конденсации хлорангидрида уксусной с неопределенными углеводородами. Контрольными опытами он установил с достаточной достоверностью, что сероуглерод, после некоторой очистки, не подвергается изменению в условиях опыта при действии  $AlCl_3$ .



Правда, в наших опытах это не совсем подтверждается; в некоторой степени, весьма небольшой, он реагирует, но в основном он мало изменяется.

Мы вели реакцию в самых разнообразных условиях; правда, и при самых оптимальных условиях не удается получить выходы, превышающие 30—35% из расчета на сырой продукт.

Нужно указать, что продукт был загрязнен разными примесями — производным  $\text{CS}_2$ , которые придавали ему отвратительный запах. Процесс очистки был сопряжен с большими потерями, процент которых был тем больше, если учесть, что мы оперировали с сравнительно маленькими количествами и процесс очистки и метод выделения продукта были довольно сложными.

Так или иначе, трудно думать, что это представляет рентабельный метод синтеза  $\beta$ -хлорпропионовой или акриловой кислоты.

Однако нужно учесть, что для этилена реакция Фриделя-Крафтса особенно трудно. Напомним хотя бы работы Крапивина, которому удалось только получить следы продуктов конденсации этилена с хлорангидридом кислоты.

Из высших гомологов реакции конденсации идут значительно лучше для определенных олефинов, более высокомолекулярных. С изобутиленом выход достигает до 30%, с гептиленом и октиленом составляет даже 40%. Таким путем, по аналогии с работами Крапивина, можно ожидать для более высокомолекулярных гомологов этилена лучших выходов.

Поставив себе задачей конденсацию непредельных углеводородов с фосгеном, — с целью использования, с одной стороны, весьма дешевых и доступных олефинов, получающихся в виде значительных отходов из крекинга нефти, на коксовых газах, при синтезе каучука и т. д., а с другой дешевого фосгена, — мы рассчитывали получить таким путем хлорангидриды  $\beta$ -хлорзамещенных кислот как низко- так и высокомолекулярных.

Для последних исходным материалом могут служить крекинг-бензины и продукты сухой перегонки сланцев (отдельные погоны сланцевой смолы).

Хлорангидриды хлорзамещенных кислот являются соединениями весьма неустойчивыми и легко отщепляющими  $\text{HCl}$  с образованием непредельных кислот. От последних нетрудно было бы перейти к эфирам как непредельных, так и предельных кислот, путем гидрирования непредельных; причем эфиры низкомолекулярных непредельных кислот могли бы найти применение в виде продуктов полимеризации в качестве пластмасс; низкомолекулярные кислоты могли бы найти применение в качестве жирных кислот для мыловаренной промышленности.

Мы начали исследование с этилена, чтобы на наиболее простом объекте (первом члене ряда) установить принципиальную возможность конденсации фосгена с олефинами, — реакция, которая казалась (по литературным данным) весьма сомнительной.

С другой стороны, как было указано, этилен особенно трудно вступает в реакцию конденсации, подвергаясь, очевидно, полимеризации в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ; по этому нам казалось, что, разработав методику конденсации для этого соединения, мы этим самым дадим общий, в значительной степени, метод для конденсации всех олефинов с фосгеном.

Нас привлекала при этом мысль разработать таким путем метод синтеза эфиров акриловой кислоты, которые приобретают за последнее время все большее значение в виде своих полимеров, в качестве электроизолирующего материала и для пластмасс.

Мы рассчитывали, исходя из эфиров, перейти, путем гидрирования, к пропионовой кислоте, реакция которой в свое время была проведена Darzens'ом, но к сожалению, пришлось затратить слишком много времени на установление условий и возможности реакции и ограничиться пока только скромными выходами, которые делают этот метод нерентабельным.



## Экспериментальная часть

Мы начали свою работу с проверки работы Паче. Уже первые опыты показали, что реакция идет в сторону конденсации фосгена с толуолом и этиленом, образованием пара-дитолилкетона и других продуктов. Хлорангидрид же  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты обнаружить в продуктах реакции не удалось. Изменения условий реакции, температуры, количества катализатора, концентрации фосгена не меняет положения дела.

Приведем описание этих опытов. Ход реакции в общем совпадает с данными Паче. Так, было наблюдеено, что поглощение этилена шло значительно быстрее, когда температура реакционной жидкости держалась  $30-35^\circ$ , за счет развивающейся плотности реакции (опыт № 1, 2). В этом случае выход продукта реакции увеличился в сторону образования фракции с т. кип.  $155-150^\circ$ . Если температуру поддерживать путем внешнего охлаждения ( $+8^\circ, 10^\circ$ ), то поглощение этилена шло медленнее и получалось больше фракции с т. кип.  $320-330^\circ$ . Последняя является кристаллическим соединением и представляет собой продукт конденсации фосгена с толуолом — пара-дитолилкетон<sup>19</sup>.

Кроме того было замечено, что поглощение этилена увеличивалось с быстротой перемешивания реакционной жидкости. Во всех случаях реакции конденсации в равноре толуола выделялся HCl. Так как эти продукты реакции представляли мало интереса (главным продуктом является пара-дитолилкетон), то мы ограничились только интентивочными опытами.

В дальнейшем мы приведем описание примерного опыта из большой серии опытов, проведенных для проверки работы Паче. Раствор толуола 203 г насыщался фосгеном (фосгена по прибавлению веса взято 23 г). В виду наблюдавшегося разложения, сопровождавшегося потерей фосгена, раствор сильно охлаждался до  $-12^\circ$ , тем к сильно охлажденному раствору фосгена в толуоле прибавлялось сразу 45 г  $\text{CaCl}_2$ . Пропускание этилена происходило при сильном помешивании мешалкой. Всего этилена пропущено 6 л; этилен сушился пропусканьем через колонку с  $\text{CaCl}_2$ . Температура в течение всего времени реакции (6—7 час.) держалась  $27-32^\circ$  за счет плотности реакции. Раствор постепенно темнел и к концу реакции принимал совершенно темный цвет. Продукт реакции был оставлен на ночь и затем разлагался кипящей водой, подкисленной HCl. Толуольный раствор быстро промывался два раза большим количеством ледяной воды и сушился над  $\text{CaCl}_2$ . Разгонку вели в вакууме, чтобы по возможности предохранить продукт от разложения.

## Фракционировка продукта реакции

При первой разгонке получены фракции:

I	$34-36^\circ$	давл. 15 мм . . . . .	182,1 г
II	$55-60^\circ$	" 15 " . . . . .	35,4 "
III	$202-210$	" 15 " . . . . .	39,5 "

Повторная разгонка с мятым дефлегматором под нормальным давлением:

I	$70-73^\circ$ . . . . .	8,2
II	$110-112^\circ$ . . . . .	(толуол)
III	$155-160^\circ$ . . . . .	29,4 г
IV	$320-330^\circ$ . . . . .	25,3 г

Закристаллизовалось в холодильнике и приемнике

## Исследование отдельных фракций

I фракция представляла с точки зрения изучаемой нами реакции мало интереса. По т. кип. она не подходит ни к хлорангидриду  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты ( $14,5^\circ$ ), ни к свободной кислоте. Можно было допустить, что в ней содержится дитолилкетон, образованный путем дальнейшей конденсации этилена с хлорангидридом  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты с дальнейшим отщеплением HCl. Однако проверка

этой фракции на содержание кетонов с семикарбазидом и гидроксиламином да отрицательные результаты. Осталось только предположить, что мы имеем тут дело с низкомолекулярными продуктами полимеризации этилена под действием  $AlCl_3$ . Действительно, эта фракция дает характерную реакцию на непредельные соединения и именно: обесцвечивает  $KMnO_4$  и бромную воду. Дальнейшим изучением этой фракции мы не занимались.

II фракция представляет собой толуол.

III фракция. Хотя искомый продукт реакции—хлорангидрид  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты по т. кип. ( $144,5^\circ$ ) не совсем соответствует этой фракции, однако можно было думать, что упругость паров его несколько уменьшается в смеси с более высококипящими продуктами, поэтому мы более тщательно проанализировали эту фракцию и определили целый ряд констант. Эта фракция представляет собой маслянистую жидкость, не смешивающуюся с водой, с запахом, напоминающим толуол.

Константы этой фракции следующие:

Кислое число 2,93—4,41; число омыления 14,19; содержание хлора по Степанову 1,4%.

Как видно из приведенных данных, содержание хлорангидрида, если даже он и находился в продуктах реакции, могло быть только весьма незначительным. Все же лучше предположить, что мы имеем тут дело с этилтолуолом, т. кип. которого  $157^\circ$ .

Образование этой фракции можно было объяснить по приведенной выше схеме этилен реагирует с  $HCl$ -газом с образованием хлористого этила, а последний вступает в реакцию Фриделя-Крафтса с толуолом, с образованием этилтолуола.

Фракция IV, как было указано выше, закристаллизовалась в холодильнике и приемнике. Кристаллы хорошо растворимы в спирте и эфире; из этих же растворов перекристаллизованы с т. пл.  $92^\circ$ , что соответствует пара-дитолилкетону.

Приписав неудачу наших опытов легкой омыляемости хлорангидрида в кислой среде во время разложения продукта реакции, мы пытались найти таковую в промывных водах и маточном растворе. С этой целью маточный раствор и промывные воды нейтрализовались бикарбонатом, соли выпаривались на водяной бане, высушивались до постоянного веса при  $100-105^\circ$  и органические соли извлекались в осексе 90% спиртом. Отделить органические соли от минеральных представляет в этой реакции большие трудности, благодаря хорошей растворимости органических солей в воде и в 80—85% спирте, тогда как в 90—95% спирте растворимость их слишком незначительна, а так как в 80% спирте при долгом извлечении частично растворяется и  $NaCl$ , то получить чистые соли органических кислот таким путем представляло большие трудности.

Нам удалось извлечь спиртом 1,9 г, но в виду незначительного количества этих продуктов исследование представляется весьма затруднительным. Таким образом, несмотря на то, что по внешним признакам ход реакции соответствует данным, описанным в работе Паче, ощутимых количеств хлорангидрида или кислоты получить не удалось.

Выше было указано, что в работе Паче не приведено количество взятого катализатора; так как были некоторые основания думать, что неудачи наших опытов зависят от того, что нами был взят избыток  $AlCl_3$ , который направлял реакцию в сторону образования полимеров этилена, а отчасти—в сторону образования продуктов конденсации этилена и фосгена с толуолом, то мы постарались изменить реакцию, уменьшая количество  $AlCl_3$ . С этой целью нами был проведен опыт №2 (табл. 1), где  $AlCl_3$  был взят в половинном количестве. Кроме того, чтобы не было избытка  $AlCl_3$ , мы добавляли его постепенно по мере поглощения раствором этилена. Реакция идет умеренно, что видно по температуре, которая не поднималась выше  $24^\circ$ .

Полимеризация этилена не идет, что видно по отсутствию 1 фр.; главным продуктом реакции является фр.  $155-160^\circ$ , соответствующая этилтолуолу, и IV фр.—кристаллическое соединение, установленное как пара-дитолилкетон. Чтобы выясни-



ельзя ли путем снижения температуры направить реакцию в желательную сторону, нами был проведен опыт при температуре в  $+5^\circ$ ; и в этих условиях не образуется низкокипящего полимера этилена, а преобладает IV фр.— пара-дитолилкетон.

Как видно из приведенных данных, уменьшение количества катализатора и температуры не достигает цели. Главным продуктом реакции является пара-дитолилкетон этилтолуол, т. е. реакция идет преимущественно между этиленом и толуолом через хлористый этил и между фосгеном и толуолом.

Подъёживая эти опыты, можно определенно утверждать, что, несмотря на их ориентировочный характер, они достаточно убедительно доказывают, что в условиях, описанных Паче, получить заметных количеств хлорангидрида  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты едва ли представляется возможным.

Можно допустить, что хлорангидрид омылился в хлорпропионовую кислоту, которая в основном перешла в маточный раствор и промывные воды; наше исследование этих вод, описанное выше, слишком недостаточно, и примененный нами метод слишком несовершенен, чтобы положительно утверждать об отсутствии в них этой кислоты. Однако нам было совершенно очевидно, что реакция идет главным образом за счет толуола и метод Паче мало приемлем для синтеза  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты.

В виду этого мы решили перейти к другим растворителям. Из всех растворителей наиболее подходящим для реакции Фриделя-Крафтса является сероуглерод, который, как было установлено Крапивиным, сам не вступает в реакцию после надлежащей очистки. Как было указано в общей части, растворитель может направлять ход реакции в ту или иную сторону в зависимости от растворимости водного комплекса  $AlCl_3$  с двумя взаимодействующими компонентами.

Сероуглерод в этом смысле является, видимо, особенно благоприятным, так как комплекс в нем почти нерастворим.

Действительно, по мере хода реакции наблюдалось образование тяжелого темного слоя, который резко отделялся от верхнего слоя сероуглерода. К концу реакции этот слой значительно увеличивался и достигал максимума после оставления на ночь. Как было установлено впоследствии, в этом слое содержался продукт реакции вместе с  $AlCl_3$ . Верхний слой состоял почти из чистого сероуглерода и отделился нацело до  $46^\circ$ .

Нами была проведена серия опытов с  $AlCl_3$  в растворе сероуглерода, причем менялись молярные концентрации катализатора. Были взяты концентрации: в 1 мол., 5 мол., 0,1 мол. и 0,05 мол.; так же варьировалась и температура. Реакция изучалась: при охлаждении, при комнатной температуре и небольшом нагревании (до  $-35^\circ$  за счет теплоты реакции или же путем внешнего обогрева).

Так же изучались условия проведения реакции: условия подачи  $AlCl_3$  (сразу или постепенно), условия подачи  $COCl_2$  путем предварительного насыщения растворителя или постепенным пропусканием в газовой фазе в раствор, характер подачи т. д.

Весьма сложным представляется вопрос о методике переработки и изучения продуктов реакции. Вопрос методики переработки мало освещен в литературе и потребовал основательной проработки. Дело в том, что реакция идет путем образования комплексного соединения с  $AlCl_3$  и последний должен быть разложен. Как метод разложения, для аналогичных комплексов рекомендуется обработка ледяной водой. Метод разложения ледяной водой в нашем случае имеет то неудобство, что одновременно идет омыление хлорангидрида в кислоту. Последний процесс идет чрезвычайно быстро, а выделить хлорангидрид представляет большие трудности.

Полученная в результате омыления  $\beta$ -хлорпропионовая кислота необычайно легко растворима в воде. Выделить из водяного раствора таковую путем экстракции или разгонкой представляется очень трудным.

После многих опытов и манипуляций мы остановились на двух способах переработки продуктов реакции, которые оказались наиболее благоприятными в наших условиях и которые сводились в основном к следующему: комплекс разлагается



ледяной водой, и кислоты отгоняются перегретым водяным паром (перегрев допускался до 160°). При этом должны отгоняться: вода, органические кислоты и  $\text{HCl}$ , получающийся в результате гидролиза фосгена и  $\text{AlCl}_3$ . Выделить, однако, из этого водного раствора органические кислоты, хотя бы точно их учесть, представляется весьма затруднительным, так как очень трудно разделить  $\text{HCl}$ -кислоту и полученные растворимые органические кислоты.

Мы решили ограничиться для начала учетом общего выхода органических кислот ( $\beta$ -хлорпропионовой и акриловой) на основании данных титрования. Для этого в поганах оттитровывалась общая кислотность ацидиметрическим методом, затем титрованием по Фольгардту определялось содержание хлор-иона и этим самым  $\text{HCl}$ -кислота. Перечисляя разность двух определений на акриловую или  $\beta$ -хлорпропионовую кислоты, мы получали, таким образом, общий выход продуктов конденсации.

Такой метод контроля хотя и не дает абсолютной уверенности в характере продуктов реакции, поскольку последние не выделяются индивидуально, но может служить ориентировочным методом для предварительного изучения оптимальных условий реакции.

Результаты этих опытов приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы оптимальные условия реакций следующие: катализатор берется в количестве 0,5 мол. подача фосгена, этилена и  $\text{AlCl}_3$  идет постепенно в раствор сероуглерода, который сильно перемешивается и охлаждается до  $-4$ — $-5^\circ$ . Выход существенно не меняется, если раствор сероуглерода предварительно насытить фосгеном.

ТАБЛИЦА 1

Сводка опытов, проведенных в растворе сероуглерода с  $\text{AlCl}_3$ 

№ оп.	Молек. соотнош. реагирующих веществ $\text{C}_2\text{H}_4$ ; $\text{COCl}_2$ ; $\text{AlCl}_3$	Кол. соотнош. $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{COCl}_2$ , $\text{AlCl}_3$ г	Продолж. реакции		Т-ра реакции	Выход на акриловую к-ту в г	Выход на акриловую к-ту в %
			час.	мин.			
1	1:1:1	11,6:44: 60	6		10—14°	2,5	8,3
2	1:1:1	8,1:55: 57	8		—2—4	3,6	17,4
3	1:1:0,5	7,8:41: 28	9		—4—5	4,8	24
4	1:1:1	6,7:38: 27	9	30	—6—7	2,04	12
5	1:1:0,5	5,8:35: 24	8	30	—6	6,6	43
6	1:1:0,1	8,3:55: 4,5	6		—5	3,4	16
6а	1:1:0,25	11,3:50:21,5	7		—5	2,6	9,00
7	1:1:0,05	5,2:49: 0,5	5		—6	1,2	9,2
8	1:1:0,5	8,5:52:19,8	9		—4—5	7,2	34,1
9	1:1:0,5	9,4:80: 60	8		—6—7	7,28	30,4
10	1:1:0,5	11,6:75: 51	12		—6	11,8	37,9

Переходя к описанию проведенных опытов и сопоставляя полученные данные табл. 1, мы можем сделать следующий вывод: увеличение концентрации катализатора (опыт № 1) уменьшает выход кислот до 8,3%.

Уменьшение концентрации катализатора меньше 0,5 мол. сильно понижает выход кислот. Нужно отметить, что эти данные не являются абсолютными, а имеют только относительную ценность.

Отдельные опыты показывают резкие скачки; так, опыт № 6а, который при мол. концентрации 0,25 дает значительное снижение выхода кислоты — до 9%, по сравнению с опытом № 6, с мол. концентрацией 0,1, где выход составляет 16%. Отклонение этого опыта объясняется тем, что  $\text{AlCl}_3$ , взятый для этого опыта, давний, стоял и не был возогнан. Но опыты, проведенные с одинаковым по качеству  $\text{AlCl}_3$ , при прочих равных условиях, не обнаруживают постоянства выходов и дают колебания от 30 до 40%.

Интересно отметить также влияние температуры; сопоставляя опыты № 1 и № 2, видно, что повышение температуры действует неблагоприятно и понижает выход почти вдвое.

Как было указано, приведенные в табл. 1 данные имеют только ориентировочное значение, так как выход кислот устанавливается по данным титрования.

С целью выделения индивидуальных продуктов из отогнанных с паром кислот, мы пытались достигнуть разделения органических кислот от  $\text{HCl}$ , пользуясь различной растворимостью их солей в воде, спирте и других растворителях.

Нами были получены соли  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ , но разделить эти соли и выделить в свободном виде кислоты нам не удалось. Поэтому мы остановились на следующей методике: погон, содержащий  $\text{HCl}$  и органические кислоты, нейтрализовался до слабощелочной реакции, выпаривался досуха и высушивался до постоянного веса при  $0-105^\circ$ . Смесь солей  $\text{NaCl}$  и органических кислот, полученных в результате реакции конденсации, подвергалась этерификации путем пропускания сухого  $\text{HCl}$ -газа, абсолютно спиртовую суспензию солей. Этерификация проводилась при комнатной температуре (причем происходило разогревание смеси) и при сильном помешивании палкой.  $\text{HCl}$  пропускался до прекращения поглощения. При этом эфир акриловой кислоты должен перейти в эфир  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты. После этерификации аппарат оставлялся закрытым на несколько дней (5—10) при комнатной температуре. Затем спиртово-эфирный раствор отделялся путем фильтрования от минеральных солей, избыточный спирт отгонялся в вакууме, эфиры отмывались водой, сушились и разгонялись.

Выход эфира не совсем удовлетворительный — из 18,5 г солей из расчета акрилат натрия получается 9,6 г эфира  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты или 30% теории.

Во избежание разложения продукта 1-я разгонка велась в вакууме при т. кип.  $-54^\circ$ , давл. 15 мм.

Вновь высушенный продукт был разогнан вторично с дефлегматором, т. кип.  $3^\circ$ ; по данным авторов, т. кип. метилового эфира  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты  $148^\circ$  (Gouren) и  $155-157^\circ$  (Henry).

Анализ на галоид по Карриусу:

0,1223 г вещ.: 0,1470 г  $\text{AgCl}$

0,1128 г вещ.: 0,1254 г  $\text{AgCl}$

Найдено %:  $\text{Cl}$  29,6; 29,5

Вычислено %:  $\text{Cl}$  28,99

$d_{19}^{19}$  1,1089.

Как видно из приведенных анализов по хлору, мы имеем дело, вероятно, с метиловым эфиром  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты.

Указанный метод выделения продуктов реакции может быть пригоден для многих научных целей, но навряд ли он может претендовать на практическое применение. Отогнанные с паром кислоты получаются в чрезвычайно разбавленном состоянии, концентрирование растворов и сушка солей являются весьма хлопотливой операцией.

С целью упрощения методики выделения продуктов реакции мы занялись изучением возможности получения эфиров непосредственно из тройного комплекса, без его разложения абсолютным спиртом. Как было указано выше, к концу реакции жидкость разделялась на два слоя: нижний — темный, содержащий комплексное соединение, и верхний — прозрачный, почти из чистого растворителя. Мы сливали нижний слой, а остаток сероуглерода, находившийся в нижнем слое, отгоняли в вакууме. При этом отгонялся избыточный фосген, который в отдельных опытах для полного учета улавливался поглотителями с анилином. Были поставлены в отдельных опытах ловушки с охлаждающей смесью, чтобы проконтролировать, нет ли летучих веществ из комплекса, но ничего обнаружить не удалось.

К жидкому, темному остатку, после отгонки сероуглерода прибавляли постепенно, при охлаждении смесью льда и соли и интенсивном перемешивании, из капель-



ной воронки абсолютный метиловый спирт, взятый в 5-кратном количестве по отношению к комплексному соединению. От прибавления первых порций спирта происходило сильное разогревание, несмотря на наружное охлаждение и весьма медленное прибавление спирта. Температура внутри реакционной склянки доходила в отдельных опытах до  $35-40^\circ$ . Реакция сопровождалась обильным выделением газов,  $\text{HCl}$  и др. Газы нами не исследовались. Жидкость вначале густела, но от прибавления последующих порций спирта становилась более подвижной. Одновременно с этим уменьшалось разогревание за счет теплого эффекта реакции, так что к концу реакции можно было прекратить охлаждение. Продукт, после перемешивания в течение 8—10 часов, оставался закрытым на ночь. На второй день избыток метилового спирта отгонили в вакууме при очень слабом нагревании на водяной бане (температура бани не выше  $30^\circ$  к концу отгонки). Остаток разлагался водой, насыщенной  $\text{NaCl}$ , с тем, чтобы высолить сложный эфир, который извлекался серным эфиром. Эфирная вытяжка промывалась 2—3 раза водой, насыщенной  $\text{NaCl}$ , сушилась над  $\text{CaCl}_2$  и разгонялась. Предварительно отгоняли серный эфир на водяной бане, а остаток разгонялся в вакууме. Продукт перегонялся между  $70-75^\circ$  при 65 мм давления. Этот продукт фракционировался с небольшим дефлегматором при обыкновенном давлении и в главной массе перегонялся в пределах  $149-157^\circ$  при 770 мм. В колбе оставался небольшой темный смолистый остаток, который не гнался и затвердевал при охлаждении.

Фр.  $149-157^\circ$  представляет, видимо, метиловый эфир  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты, т. кип. которого, по данным отдельных авторов, показана  $148^\circ$  (Mourou, 1915),  $155, 157^\circ$  (Henry). Эта фракция обладает отвратительным запахом сернистых соединений. Как видно, сероуглерод в присутствии  $\text{AlCl}_3$  частично вступает в реакцию, давая сернистые соединения, примеси которых придают неприятный запах этой фракции. От них не было возможности избавиться путем многократной разгонки. Даже перегонка над металлическим натрием не достигает полностью цели, и погонка такой разгонки дает качественную реакцию на содержание серы с нитропруссидом натрия; запах сернистых соединений тоже остается, хотя становится значительно слабее.

#### Определение хлора по Кариусу:

0,1425 г вещ.: 0,1676 г  $\text{AgCl}$

0,1645 г " 0,1956 г  $\text{AgCl}$

Найдено %:  $\text{Cl}$  29,2; 29,5

Метиловый эфир  $\beta$ -хлорпропионовой к-ты.

Вычислено %:  $\text{Cl}$  28,93

По т. кип. и содержанию хлора полученный продукт, видимо, отвечает метилому эфиру  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты, однако, когда после некоторого стояния продукта на свету в течение 5—6 дней он подвергался вторичной разгонке, наблюдалось значительное понижение т. кип. Продукт перегонялся под нормальным давлением с выделением  $\text{HCl}$  и после повторных разгонок переходил в предель  $83-89^\circ$  при обыкновенном давлении. Анализ по Кариусу на хлор дает все же незначительное содержание хлора.

#### Определение углерода и водорода

0,2142 г вещ.: 0,4430 г  $\text{CO}_2$ ; 0,1472 г  $\text{H}_2\text{O}$

0,2116 г " 0,4162 г  $\text{CO}_2$ ; 0,1292 г  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{CH}_2=\text{CHOCOCN}$ , Вычислено %:  $\text{C}$  55,81;  $\text{H}$  6,97

Найдено %:  $\text{C}$  56,4; 56,3;  $\text{H}$  7,4; 7,69

$d_{20}^{20}$  0,964

По данным анализа продукт весьма близко подходит к метилому эфиру акриловой кислоты. Не слишком хорошее совпадение анализов, видимо, из-за наличия примесей сернистых соединений.

С целью более полной характеристики продукта реакции были получены производные — амид и аниlid, которые представляют собой кристаллические вещества с определенной т. пл. Для этой цели мы метиловый эфир акриловой кислоты омылили 2 н. раствором щелочи в метиловом спирте, который взяли с 5% из



по теории. После кипячения в течении 4—5 час. спирт был отогнан, полученные соли высушены до постоянного веса при 80—90° и обрабатывались, при охлаждении льдом, тионилхлоридом. К бензольному раствору полученного таким образом хлорангидрида акриловой кислоты прибавляли постепенно свежеперегнанного анилина при охлаждении; при этом выпадают, по мере прибавления анилина, кристаллы. По окончании реакции образовавшийся осадок отфильтровывался, промывался водой, подкисленной HCl, чтобы освободиться от избытка анилина. Полный анирид очищался кристаллизацией из горячей воды. Кристаллы сушились в вакууме и дали после 2-кратной перекристаллизации т. пл. анирида акриловой кислоты 104°.

На основании сказанного можно сделать заключение, что полученный нами продукт отвечает метиловому эфиру акриловой кислоты. Последний образовался первоначально из полученного метилового эфира β-хлорпропионовой кислоты, в результате самопроизвольного отщепления HCl. Было уже раньше установлено, что хлорпропионовые соединения легко отщепляют HCl при нагревании с содой или в присутствии со щелочью на холоду. Однако, случаев самопроизвольного отщепления в литературе не было описано; возможно, что примеси, в частности примеси неистых соединений, способствовали каталитически реакции распада частично обыкновенной температуры, главным образом во время разгонки.

В табл. 2 приводим перечень опытов, проведенных с CS<sub>2</sub>, с выделением продуктов через эфиры.

ТАБЛИЦА 2

Молек. соотнош.			Колич. соотнош.			Т-ра реак- ции	Продолж. реакции час	Колич. эфи- ра очищ. 2	% выхода эфира на очищ.	% выхода на сырой эфир	Примечание
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	COCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	COCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>						
1	1	0,5	12,1	65	44	—6—7°	8	6,7	13,0	23,6	В оп. № 10 этерификация производилась в растворе CS <sub>2</sub> В остальных оп. сероуглерод отделялся, и остаток отсасы- вался в вакууме
1	1	0,5	12,6	55	42	—6	10	8,2	15,6	27,3	
1	1	0,5	14	45	38	—5	12				
1	1	0,5	15	64	72	—5	12	16,7	13,2	28,1	
1	1	0,5	20,7	79	69	—6	12	17,1	19,3	29,5	
1	1	0,5	26	91	65	—7	14	15,8	13,9	31,9	
1	1	0,5	13	55	33	—5	14	8,2	14,4	29,2	

Как видно из таблицы, все опыты производились в одинаковых условиях, в отношении температуры реакции, так и концентрации катализатора. Мы варьировали продолжительность реакции. Выход продукта в пересчете на неочищенные эфиры колеблется от 23 до 30%. Выход же на очищенный, перегнанный эфир колеблется от 13 до 19,3%. Большие потери при очистке вызваны тем, что работали с небольшими количествами и, кроме того, наличием загрязняющих неистых соединений, которые давали неприятный запах, а освобождение от этих примесей было весьма затруднительно. Полной очистки не удалось достигнуть перегонкой над металл. натрием.

В виду того, что сероуглерод как растворитель представляет много неудобств (взрывчат, горюч) мы решили испытать и другие растворители — четыреххлористый углерод и хлорбензол. И тот и другой не безупречны с точки зрения возможности вступить в реакцию Фриделя-Крафтса. Так, для CCl<sub>4</sub> установлено, что в присутствии AlCl<sub>3</sub> он реагирует с CCl<sub>2</sub>=CHCl и CHCl=CHCl. Однако мы допускаем возможность, что в присутствии этилена реакция пойдет в сторону конденсации фосгена с этиленом. В опыте с CCl<sub>4</sub> мы ввели небольшое количество брома

для активирования реакции. По работам Густавсона можно ожидать, что обзоавшийся  $AlBr_3$  должен благоприятствовать реакции конденсации. Однако, в результате реакции в растворе  $CCl_4$  получилось большое количество смолы и сильное обугливание. Полученное смолистое вещество гналось с разложением выше 1 давая смолистые черные погоны. Получившаяся смола очевидно представляет продукт полимеризации этилена под действием  $AlCl_3$  и состояла из смеси ненасыщенных углеводородов, что видно по отдельным реакциям: полученный продукт печивает бромную воду и  $KMnO_4$ . Такая возможность полимеризации этилена в присутствии  $AlCl_3$  указана у Густавсона<sup>20</sup>.

Благодаря тому, что реакция конденсации олефинов протекает с чрезвычайно малой скоростью, они часто видимо вытесняются побочными реакциями, из которых главным образом преобладает полимеризация этилена в присутствии  $AlCl_3$ <sup>21</sup> — явление которое наблюдалось целым рядом авторов.

Применение в качестве растворителя хлорбензола также достигает цели. Был проведен ряд опытов конденсации этилена с жидким фосгеном при температуре ниже т. кип. фосгена. Но и при этих условиях не удалось получить заметных количеств  $\beta$ -хлорпропионовой или акриловой кислоты. Не дали результатов также опыты конденсации фосгена с этиленом в газовой фазе в присутствии катализатора —  $AlCl_3$  или при освещении. Был проведен ряд опытов конденсации фосгена с этиленом под давлением этилена около 20—25 атм. Такая реакция конденсации идет с уменьшением объема — две молекулы уплотняются в одну, то по правилу Ле-Шателье следовало ожидать, что давление будет благоприятствовать реакции. Мы варьировали отдельные условия реакции: количество  $AlCl_3$  от 1 г/мол. до 0,007 г/мол. на 1 г мол. этилена, исходное давление от 19 атм. первоначального давления до 23, продолжительность реакции от 24 до 6 час., наконец температуру реакции от  $+35^\circ$  до  $-9^\circ$ ; вели реакцию при перемешивании и без перемешивания. Реакция под давлением проводилась в автоклаве снабженном манометром, глухой трубкой для термометра, гофферовским вентиляционным затвором с медным обтюратором. При охлаждении льдом и со льдом в автоклаве задавалось соответствующее количество  $AlCl_3$  и около 0,5 г/мол фосгена (48 г). Опыты приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3  
Опыты, проведенные в автоклаве

№ оп.	Молек. соотнош.			Колич. соотнош.			Заданн. давл. $C_2H_4$ атм.	Остат. давл. $C_2H_4$ атм.	Продолж. реакции час.	Т-ра реакции	Пере
	$C_2H_4$	$COCl_2$	$AlCl_3$	$C_2H_4$	$COCl_2$	$AlCl_3$					
1	1	1	1	11	50	67	28	19	24	Комн.	Н
2	1	1	1	10	48	63	23	11	7	21°	Тря
3	1	1	0,07	17	70	6,67	24	11	24	29	
4	1	1	0,5	12	55	33	28	12	6	35	
5	1	0,5	1	7	20	33	19	3	8	-9	
6	1	1	0,25	14	50	17	24	2	24	30	
7	1	1	0	13	50	7,65	21	14	8	20	

Путем соединения автоклава медной перепускной трубкой и баллоном с этиленом было задано 23 атм. этилена. Общая емкость автоклава 485 см<sup>3</sup>. Автоклава был установлен на трясушке и преремешивался. После пятиминутного перемешивания давление упало до 3 атм. Было задано еще 22 атм. этилена; при перемешивании в течение 2,5 час. давление упало до 11 атм. и осталось постоянным в течение 7 час. Так как этилен был 75%, то остаточный газ, в основном во-



вался в автоклаве. Остаточное давление обуславливается накоплением воздуха. Действительно, анализ отходящего газа дает содержание этилена 1,5%.

Ввиду того, что эти опыты дали мало интересные результаты, не станем при-  
ти подробности их. Укажем, что в большинстве опытов реакция конденсации  
давлением вообще не пошла и только в отдельных опытах удалось получить  
одних растворов, служивших для разложения комплекса с  $AlCl_3$ , сравнительно  
ого органических кислот. Последние были выделены из натриевых солей,  
рые высушивались до постоянного веса при 110—120°. Сухие соли были  
ифицированы действием  $HCl$ -газа в абсолютном метиловом спирте на холоду.  
ученный продукт соответствует метиловому эфиру  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты.  
ко анализ на хлор дает несколько преуменьшенные результаты. Очевидно,  
фракция является смесью продуктов, в которой имеется некоторое количество  
анного эфира — около 66% по содержанию хлора..

Опыты выделения чистого продукта из этой смеси были безуспешны. Также  
ачны были попытки проведения реакции конденсации фосгена с этиленом под  
вием других катализаторов кроме  $AlCl_3$ , в частности с  $ZnCl_2$ . На основании  
ых работ Кондакова<sup>22</sup>, который проводил конденсацию целого ряда непре-  
ных углеводородов с кислотами, ангидридами кислот и хлорангидридами  
исутствии  $ZnCl_2$ , можно было ожидать положительных результатов при реак-  
конденсации фосгена с этиленом.  $ZnCl_2$  является мало активным катализато-  
в ароматическом ряде: можно было думать, что в отличие от  $AlCl_3$  он в то-  
ном растворе будет вести не к образованию пара-дитолилкетона, а направлять  
ию в сторону конденсации фосгена с этиленом.

Было проведено несколько опытов в различных растворителях в толуоле,  
углероде и с жидким фосгеном. Хлористый цинк брался в количестве 5%  
еса фосгена. Поглощение этилена очень слабое. Увеличение перемешивания  
днятия температуры путем внешнего обогрева до 35—40° не ведет к улуч-  
поглощения этилена. По внешнему виду заметных изменений реакционной  
ости не произошло. После переработки продукта и отгонки толуола осталось  
ышнее количество смолистой массы, которая гналась в вакууме, с разложе-  
фракции, соответствующей хлорангидриду  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты, в про-  
х реакции не оказалось. В растворе сероуглерода, а также с жидким фосге-  
без растворителя, заметного поглощения этилена в присутствии  $ZnCl_2$  в ка-  
е катализатора не наблюдалось. Реакция, видимо, в этих условиях не идет.

### Выводы

1. Конденсация фосгена с этиленом с образованием хлорангидрида  $\beta$ -хлор-  
оновой кислоты принципиально возможна, как это было установлено нами.
2. Оптимальные условия этой реакции — применение катализатора  $AlCl_3$   
углеродном растворе при охлаждении и перемешивании и постепенной подаче  
причем оптимальная концентрация  $AlCl_3$  по нашим данным 0,5 г/мол.
3. Продуктом реакции является, видимо, хлорангидрид  $\beta$ -хлорпропионовой  
кислоты.

Выделить последний в свободном виде по условиям процесса (необходимость  
ения комплекса) не представляется возможным.

Удобнее всего выделить продукты реакции конденсации в виде эфиров  $\beta$ -хлор-  
оновой кислоты, путем разложения комплекса с  $AlCl_3$  абсолютным спиртом.  
эфира (сырого) при этих условиях достигает 30% на взятый этилен.

4. Направление реакции в сторону образования  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты не  
ся преобладающим, так как наряду с кислотой обнаружено присутствие высоко-  
их непредельных углеводородов, видимо, продуктов полимеризации этилена.

5. Другие растворители, как толуол, хлорбензол, четыреххлористый углерод  
лагодны для этой реакции, так как сами вступают в реакцию Фриде-  
афта в присутствии  $AlCl_3$ .



6. Давление мало благоприятно для этой реакции, так как ускоряет реакцию полимеризации этилена, с образованием высокомолекулярных углеводов.

7. Замена  $\text{AlCl}_3$  хлористым цинком не достигает цели.

---

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bull. (1864); C. r. (1865) — 2. Lieb. Ann. 129, 85. — 3. Bull (1870). — 4. Gazz. 1929 — 5 Fröhlich u. Wiczewi. J. Eng. Chem. № 1 (1932). — 6. Bull. (1898). — 7. Bull. Impér. de Moscou (1906) 8. — Ann. Soc. Chim. 42, 2329 (1920). — 9. C. r. 150, 707 (1910). Ber. 65, 2246 (1922). — 11. Rec. 32, 184 (1912). — 12. Perrier, C. r. 116, 1298 (1893); M. seken, Rec. 19, 19 (1900); 20, 102 (1901); 22, 301 (1903); H. Kronberg, J. pr. Chem. (2) 494 (1900); Gustawson, J. pr. Chem. 68, 209 (1903). — 13. Böseken, loc. cit; St Proc. Chem. Soc. London 19, 209; Cbl. 1904, 1, 58. — 14. Schmidlin u. Lang, Ber. 43, (1917). — 15. Фридель-Крафтс, C. r. 100, 696 (1865); Gustawson, loc. cit. — 16. Sc ter, Ber. 57 (1840); Leone, Zbl. 1928, 1, 2174. — 17. C. r. 140, 1634 (1905). — 18. Bil Cbl. 1922, III, 497. — 19. Crafts-Ador, Ber. 10, 2174; J. pr. Chem. (2) 35, 466. — 20. Chem. 34, 161 (1886). — 21. Gustawson, loc. cit; H. Wieland, Bettag, Ber. 55, (1922); 63, 404; 64. 2516. — 22. Bull. (3), 7, 576 (1897).

Поступило в Редакцию

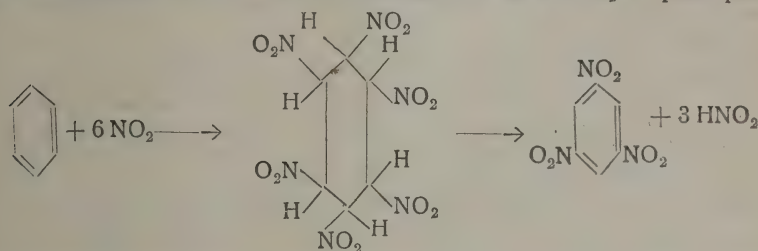
3 июня 1934 г.

# НИТРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРИМЕНЕНИЕМ (И БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ) УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЛУЧЕЙ

П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев

Лаборатория органической химии Менделеевского ин-та, Москва

Вопрос о нитровании углеводородов без применения азотной кислоты, с помощью оксидов азота, давно уже занимает умы химиков. Так, например, Виланд и Сакеллас<sup>1</sup> показали, что бензол реагирует с  $\text{NO}_2$  при нагревании до  $80^\circ$  в запаянных трубках, с образованием в качестве главного продукта, 1, 3, 5-тринитробензола; нитробензол получается при этом с незначительным выходом, хотя часть бензола остается нетронутой. В качестве продуктов окисления образуются пикриновая кислота, шавелевая кислота,  $\text{CO}_2$ . С другой стороны, оказалось, что нитробензол не реагирует с  $\text{NO}_2$ . Виланд принимает поэтому, что бензол сразу присоединяет 6  $\text{NO}_2$ , и образующийся в качестве нестойкого промежуточного продукта гексанитроциклогексан сейчас же распадается на 3  $\text{HNO}_2$  и тринитробензол:



Виланду не удалось найти подходящих катализаторов, которые оказывали бы благоприятное влияние на титрование оксидами азота.

Шаршмидт<sup>2</sup> нитровал ароматические углеводороды пропусканием газообразной окиси азота в их смесь с  $\text{AlCl}_3$  (или  $\text{FeCl}_3$ ) при обыкновенной температуре. При этом постепенно растворялся с образованием устойчивых комплексов типа  $2\text{AlCl}_3 \cdot 3(\text{ArH} : \text{N}_2\text{O}_4)$ ; при разложении реакционной смеси водой образуется соответствующий мононитропродукт,  $\text{NO}_2$ . Оказалось, что низшие окислы азота  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  совсем не способны к реакции нитрования, а  $\text{N}_2\text{O}_3$  нитрует своей  $\text{NO}_2$ -группой с выделением  $\text{NO}$ .

Пинк<sup>3</sup> предложил в качестве нитрующего средства раствор  $\text{N}_2\text{O}_4$  в серной кислоте. Реакция идет при слабом нагревании ( $50-60^\circ$ ):



Наблюдениям Пинка, нитрование оксидами азота невыгодно в том отношении, что при слабом нагревании реакция идет медленно, при более же высокой температуре происходит окисление и возможны взрывы.

Варма и Кришнамурти<sup>4</sup> действовали оксидами азота на растворы ароматических углеводородов в разбавленной соляной кислоте, причем наблюдали одновременное диазотирование и нитрование: анилин, например, дает при такой обработке динитрофенол.

Для краткости мы не упоминаем различных патентов, взятых на нитрование углеводородов оксидами азота.

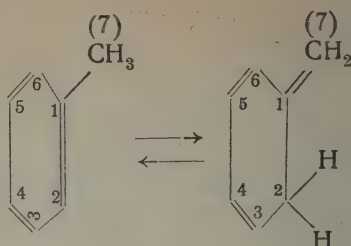
<sup>1</sup> Wieland, Sakellarios, Ber. **54**, 1776 (1921).

<sup>2</sup> Schaarschmidt, Zts. ang. Chem. **39**, 1457 (1926).

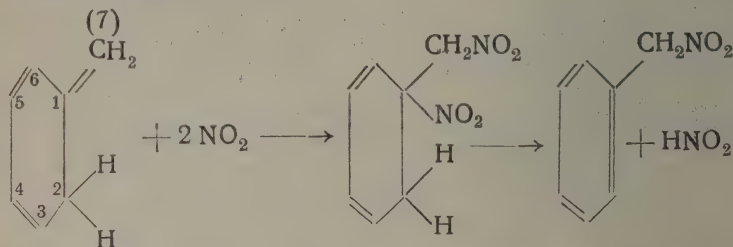
<sup>3</sup> Pink, J. Amer. Soc. **49**, 2536 (1927).

<sup>4</sup> Varma, Krichnamurthy, Cbl. 1927, I, 1433; Rinkes, Cbl. 1927 II, 1471.

Нас интересовало прежде всего нитрование толуола в газовой фазе двуокиси азота, так как при этом можно было ожидать образования фенилнитрометана. По воззрениям одного из нас<sup>2</sup>, толуол может существовать в 2 таутомерных формах (равновесие сильно передвинуто влево):



Вторая, более богатая энергией форма образуется, притом вероятно в сравнительно незначительном количестве, при притоке энергии извне: при нагревании, или облучении ультрафиолетовым светом. При этих условиях реагирующие молекулы (группы  $\text{NO}_2$ ) могут, следовательно, присоединяться не только к двойным связям, но и к двойной связи (1:7):



В результате же присоединения к двойным связям (5:6) или (3:4) должны, конечно, образоваться одновременно моонитротолуолы.

Для наших опытов мы взяли вертикальную кварцевую ртутную лампу Герсанау, снабженную двумя concentрическими кварцевыми мантиями, из которых наружная служит реакционным сосудом, а внутренний, ближайший к лампе, — хлорильником (или нагревателем, смотря по температурным условиям опыта, см. экспериментальную часть). Через реакционный сосуд мы пропускали смесь паров толуола с газообразной  $\text{NO}_2$  и  $\text{CO}_2$ ; сравнительные опыты без облучения производились в том же самом аппарате, но лампа в этих случаях не зажигалась. Опыты с толуолом производились при различной температуре ( $14-15^\circ$ ,  $58-60^\circ$ ,  $105-110^\circ$  и  $140-145^\circ$ ). Применявшаяся  $\text{N}_2\text{O}_4$  была совершенно чистая (т. кип.  $22-25^\circ$ )<sup>3</sup>. Оптимальными условиями оказались следующие: температура  $14-15^\circ$ , продолжительность 2 часа (при применении 40 г толуола,  $180-200$  г  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $45-50$  л  $\text{CO}_2$ ). При облучении ультрафиолетовым светом в реакцию вступают около 55% (22 г) взятого толуола и в результате получаются фенилнитрометан (около 5 г), моонитротолуол (около 27—28 г смеси изометров, пока еще не исследованной подробнее, с т. кип.  $217-238^\circ$ ) и некоторое количество (16—17 г) неизменившегося толуола. Образование динитротолуола и бензойной кислоты не наблюдалось. При повышении температуры до  $58-60^\circ$  выход фенилнитрометана остается примерно тем же (5—5 г), моонитротолуолы же образуются в значительно меньшем количестве (всего около 15 г).

Без облучения в реакцию вступает меньшее количество толуола (при  $14-15^\circ$  лишь 40%, или 15—16 г), выходы фенилнитрометана (4 г) и моонитротолуола

<sup>1</sup> П. Шорыгин, Ж. Р. Х. О. 62, 673 (1930).

<sup>2</sup> П. Шорыгин, Ж. Р. Х. О. 58, 767 (1926).

<sup>3</sup> Получению чистой  $\text{N}_2\text{O}_4$  будет посвящено специальное сообщение А. В. Топчиева.



8—19 г) понижаются. Относительные количества фенилнитрометана и моонитротолуолне изменяются при этом, следовательно, существенным образом, но взаимодействие протекает в отсутствие ультрафиолетовых лучей гораздо менее энергично.

При опытах с бензолом (40 г бензола, 180 г  $N_2O_4$ , 40—50 л  $CO_2$  температура  $60^\circ$ , продолжительность 2 часа) ультрафиолетовые лучи не оказали, наоборот, какого влияния на ход реакции: выход нитробензола в обоих случаях был тот же самый (около 20 г). Аналогичное явление наблюдали мы и при нитровании циклогексана и норм. гексана. При применении этих насыщенных углеводов реакция идет гораздо труднее и выходы значительно меньше, чем в случае бензола и толуола; из 15 г циклогексана мы получили 3—4 г нитроциклогексана, а из 15 г норм. гексана — всего лишь 1,5 г 2-нитрогексана (т. кип.  $175-178^\circ$ ).

С целью испытания применимости нашего метода нитрования к гетероциклическим соединениям мы произвели первые ориентировочные опыты с тиофеном. Оказалось, что и без облучения реакция идет чрезвычайно энергично, с осмолением, причем образуются моонитротииофен (т. пл.  $44^\circ$ ) и динитротииофен (т. пл.  $51-52^\circ$ ).

Из наших опытов можно вывести следующие заключения: наиболее существенным условием, благоприятствующим успешному нитрованию углеводов газовой фазой  $NO_2$ , является наличие двойных связей; благоприятным фактором является также циклическое строение. Наиболее трудно нитруются насыщенные углеводороды открытой цепью, причем нитрогруппа стремится занять вторичное положение (аналогия с известной реакцией Коновалова). Что же касается влияния ультрафиолетовых лучей, то оно проявляется лишь в тех случаях, когда полная симметрия молекулы бензола нарушена наличием боковой цепи, благодаря которой возможно постепенное превращение с образованием изомерной системы конъюгированных двойных связей. Тот факт, что относительные количества образовавшихся фенилнитрометана и моонитротолуола не изменяются существенным образом в результате облучения ультрафиолетовым светом, не противоречит принятию существования изомерии толуола, потому что обе формы обладают системами конъюгированных двойных связей, которые могут присоединить  $NO_2$ -группы в различных местах; также и во второй форме толуола присоединение может происходить не только к месту двойной связи (1:7), но и к другим двойным связям: (3:4) и (5:6). Вследствие этой взаимной конкуренции между обеими формами толуола и между двойными связями и происходит одновременное образование смеси фенилнитрометана и моонитротолуолов.

При вполне симметричной конъюгации двойных связей (в случае бензола), также и при отсутствии двойных связей (в случаях циклогексана и норм. гексана) ультрафиолетовые лучи вообще не оказывают никакого активирующего действия соответствующие углеводороды.

Работа будет продолжена нами в различных направлениях как теоретического, так и технологического (использование окислов азота, получающихся в качестве промежуточных продуктов при современной фабрикации азотной кислоты) порядка.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Аппаратура

Рис. 1 изображает схематически применявшуюся нами аппаратуру: 20 — кварцевая ртутная лампа; через мантиль 6 пропускают нагреваемую (или охлаждаемую) смесь жидкостей 1 (воду или бесцветное вазелиновое масло) отсасыванием воздуха из конической колбы 11 с помощью водоструйного насоса, температура жидкости контролируется с помощью 2 термометров (10 и 19). 3 и 4 — колбы для нагревания углеводорода и  $N_2O_4$ , которые приливаются в колбы по каплям из концентрированных бюреток 7 и 8 (бюретка для  $N_2O_4$  окружена водяной рубашкой для предотвращения испарения  $N_2O_4$ ) с желаемой скоростью, при этом нагревают колбы до нужной температуры на банях 17 и 18 и пропускают через склянки

с серной кислотой 9 ток  $\text{CO}_2$  для лучшего регулирования скорости тока пар углеводорода и  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Пары продуктов реакции конденсируются сначала в холодильнике 2, затем в охлаждаемых снаружи склянках 12 и 13 (в склянки 13 налит раствор соды) и, наконец, остатки их адсорбируются в турмах 14 активированного угля. Для облегчения прохождения газов и паров через всю систему их отсасывают в конце ее, у 15, насосом. Все части нашего аппарата соединены шлифами и спаяны (полное отсутствие каучуковых и корковых пробок и каучуковых труб).

### Нитрование толуола

По окончании реакции содержимое конденсационных склянок 13 выливают в колбу с притертым термометром и притертым либиховским холодильником, через который пропускают ледяную воду, при слабом нагревании (до 25—30°С).

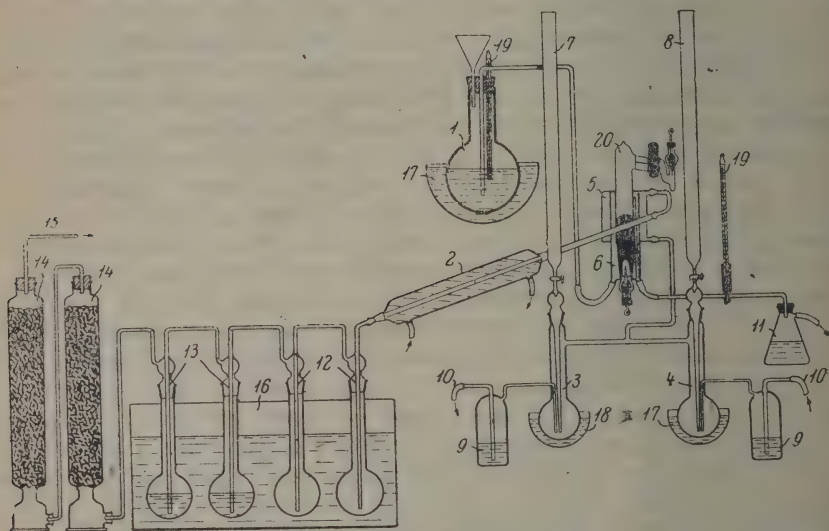


Рис. 1.

отгоняют непрореагировавший избыток  $\text{N}_2\text{O}_4$  (после ректификации ее применяют для дальнейших опытов). Остаток выливают в большое количество воды, к которой прибавляют также промывную воду, которою споласкивают все части аппарата, содержащее конденсационных склянок 14 и конденсат, который получается при отгонке с перегретым водяным паром продуктов, адсорбированных активированным углем. Выделившийся маслянистый слой отделяют, водный слой извлекают эфиром и прибавляют масло к эфирному раствору, который промывают затем раствором соды и водой: эфир отгоняют, остаток перегоняют с водяным паром (в колбе не остается динитротолуол). Перегнавшееся масло отделяют и обрабатывают его 20% раствором  $\text{NaOH}$ ; после стояния в течение ночи щелочный раствор отделяют от нерастворившегося масла, извлекают его эфиром (эфирный раствор А) и нейтрализуют соляной кислотой, причем выделяется кристаллическая ациформа фенилнитрометана, которая постепенно превращается в маслообразную нейтральную форму его, ее извлекают эфиром и т. д.; в результате получается чистый фенилнитрометан с т. кип. 140—141°С при давлении в 35 мм. Эфирный раствор А и масло, нерастворившееся в едком натре (см. выше), дают смесь изомерных мононитротолуолов с т. кип. 217—220°С.

Табл. 1 содержит результаты некоторых, наиболее характерных опытов нитрования толуола (их было произведено в общем около 25). Для каждого опыта брали по 40 г толуола, 200 г  $\text{N}_2\text{O}_4$  и 40—45 л  $\text{CO}_2$  и вели реакцию 2 ч (при более быстром проведении опыта, например в течение 40 мин., выходы фенилнитрометана и нитротолуолов понижаются весьма значительно).



ТАБЛИЦА 1

№ оп.	Темп.	В ы х о д (в г)			Примечание
		фенилнитрометана	нитротолуолов	полученного обратно толуола	
1	14—15°	5	27	16	С облучением
2	14—15	4	19	22	Без облучения
3	58—60	5,5	15	23	С облучением
4	58—60	5	11	27	Без облучения
5	105—110	3	10	15	С облучением
6	105—110	3	11	20	Без облучения
7	140—145	2,5	10	16	"

Потери толуола возрастают с повышением температуры: при 14—15° они составляют примерно 1—2 г, при 60° — около 3—4 г, при 110° — 5—6 г, при 140—145° — 6—8 г.

## Нитрование бензола

При нитровании бензола образуется лишь мононитробензол. Результаты некоторых характерных опытов (их было произведено всего 24) сопоставлены в табл. 2. В каждом опыте брали по 40 г бензола, 200 г  $N_2O_4$ , 40—45 л  $CO_2$  и вели его течение 2 час.

ТАБЛИЦА 2

№ оп.	Темп.	В ы х о д (в г)		Примечание
		нитробензола	полученного обратно бензола	
1	10—12°	8	33	С облучением
2	10—12	8	32	Без облучения
3	25—30	18	25	С облучением
4	25—30	17	25	Без облучения
5	55—60	20	20	С облучением
6	55—60	20	22	Без облучения
7	80—85	8	22	С облучением
8	80—85	8	20	Без облучения

Были произведены также опыты с применением меньшего количества  $N_2O_4$ , чем оказалось, что при применении 100 г  $N_2O_4$  выход нитробензола не изменяется, тогда как в случае применения 50 г  $N_2O_4$  выход сильно падает — получается только 4 г нитробензола. Таким образом для достижения хорошего выхода нитробензола необходим некоторый избыток  $N_2O_4$  против ее теоретического количества; в всяком случае, достаточно брать 2 моля  $N_2O_4$  на 1 моль бензола (заметим, что не вошедшая в реакцию  $N_2O_4$  получается обратно, см. выше, при толуоле).

## Нитрование циклогексана

При нитровании циклогексана (т. пл. 6°, т. кип. 81°,  $d^{20}_4$  0,779) получается мононитроциклогексан, адипиновая кислота не образуется. В табл. 3 сопоставлены полученные результаты; для каждого опыта брали по 15 г циклогексана, 200 г  $N_2O_4$  и 10—15 л  $CO_2$  и вели реакцию 1 час.



Нитроциклогексан перегонялся при  $109,5^\circ$  при давлении в 40 мм и наце растворялся, при подогревании, в концентрированной щелочи.

ТАБЛИЦА 3

№ оп.	Темп.	В ы х о д ( в г )		Примечание
		нитроцикло- гексана	полученного обратно ци- клогексана	
1	$30^\circ$	3,5	7	С облучением
2	30	4	8	Без облучения
3	80	3,5	6	С облучением
4	80	3	5	Без облучения

## Нитрование норм. гексана

Исходным материалом нам послужил норм. гексан Кальбаума (т. кип.  $68-70^\circ$ ). Полученные результаты сопоставлены в табл. 4; для каждого опыта брали 18 гексана, 70—80 г  $N_2O_4$ , 10—15 л  $CO_2$  и вели реакцию в течение 1 часа.

ТАБЛИЦА 4

№ оп.	Темп.	В ы х о д ( в г )		Примечание
		нитро- гексана	полученного обратно гексана	
1	$10-12^\circ$	0,5	7,0	С облучением
2	$10-12^\circ$	0,5	8,0	Без облучения
3	$25-30^\circ$	1,5	4,5	С облучением
4	$25-30^\circ$	1,0	6,0	Без облучения
5	$80^\circ$	1,0	3,0	С облучением
6	80	1,0	2,0	Без облучения

Нитроциклогексан перегонялся при  $175-178^\circ$ ; эта т. кип. соответствует 2-нитроциклогексану.<sup>1</sup> Он растворяется в концентрированных щелочах при кипячении с образованием красного раствора, характерного для солей его ациформы.

Поступило в Редакцию  
4 июля 1934 г.

<sup>1</sup> 2-нитрогексан имеет т. кип.  $176^\circ$ , 1-нитрогексан — т. кип.  $193-194^\circ$

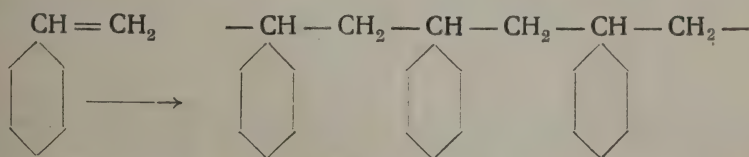
# ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина

Лаборатория органической химии Менделеевского ин-та, Москва

Несмотря на то, что современная техника весьма часто, притом в очень больших заводских масштабах, прибегает к полимеризации ненасыщенных углеводов с целью получения искусственного каучука, пластических масс и т. п., множество чрезвычайно важных теоретических вопросов, возникающих в этой области, остается еще совершенно невыясненными. Если, благодаря новейшим обширным работам Штаудингера, а также Каротерса, Вагнера-Жорега и др., значительно подвинулось вперед дело выяснения самого механизма полимеризации строения получающихся полимеров (в последнем случае неоценимые услуги оказал метод рентгеноскопического исследования в руках Каца и др.), то пока совершенно почти отсутствует систематическое изучение связи между химической структурой мономеров и их способностью к полимеризации и свойствами полимеров<sup>1</sup>. Еще меньше известно о влиянии изомерии основных молекул. Несомненно, однако, что в результате систематического изучения этих вопросов можно ожидать обнаружения некоторых закономерностей, знание которых должно иметь также и большое практическое значение — они должны дать руководящую нить в поисках веществ, пригодных для получения, путем полимеризации, их продуктов, обладающих теми или иными ценными техническими свойствами; до сего же времени практически эти, как можно видеть из обширной патентной литературы, производятся лишь ощупью, грубо эмпирическим путем. Намереваясь предпринять ряд исследований в этом направлении, мы остановились прежде всего на замещенных стиролах.

Полимеризация простого стирола, винилбензола или фенилэтилена, хорошо изучена в целом ряде работ Штаудингером и его сотрудниками<sup>2</sup>. При полимеризации молекулы соединяются между собою с образованием более или менее длинных нитевидных молекул, имеющих, возможно, кольцевое строение (двойная связь):



При обыкновенной температуре полимеризация идет очень медленно — в течение нескольких месяцев, при нагревании — быстро (при 180° — в течение нескольких

<sup>1</sup> В этом отношении сравнительно хорошо изучен вопрос лишь в области диенов (замещенных бутadiенов), дающих при полимеризации каучукоподобные продукты.

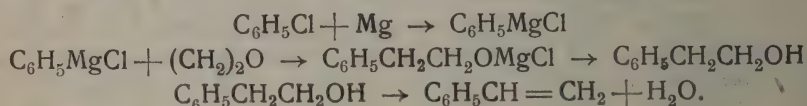
<sup>2</sup> Ber. 62, 241, 2909, 2912, 2921 (1929); 64, 398/1931. См. также его книгу: H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin, 1932.

часов). При низкой температуре получается эйколлоидальный полистирол с молекулярным весом 100 000 — 200 000, набухающий в растворителях и очень вязкий; при высокой температуре образуются гемиколлоидальные полистиролы, растворяющиеся гораздо легче и без предварительного набухания, с молекулярным весом 3500 — 10 000.

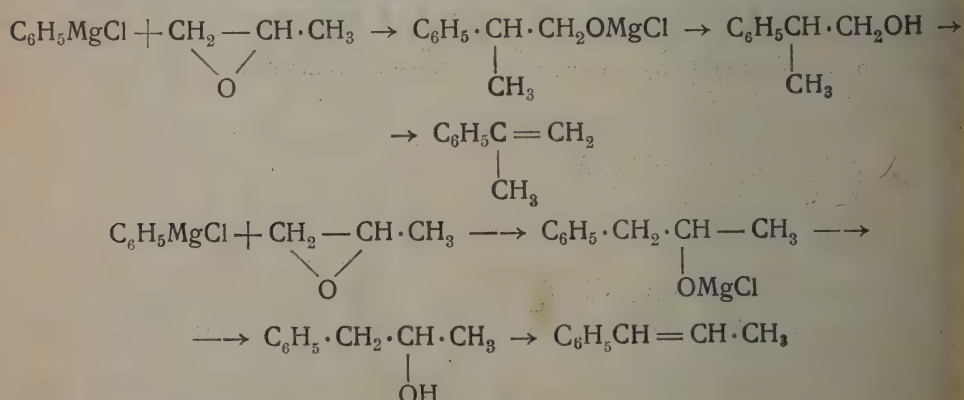
Штаудингер<sup>1</sup> изучил полимеризацию также  $\alpha$ -метилстирола (1-метил-1-фенилэтилена),  $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ , причем оказалось, что метильная группа в  $\alpha$ -положении влияет неблагоприятно на процесс полимеризации: стирол этот не полимеризуется ни при долгом стоянии, ни при действии света, поэтому из него не могут быть получены эйколлоидальные продукты. При нагревании и при действии катализаторов он полимеризуется много труднее простого стирола, причем получается гемиколлоидальные полиметилстиролы с молекулярным весом 1000—10 000.

Полимеризованные стирола — прозрачные твердые вещества, из которых могут быть получены (например, испарением бензольных растворов) весьма тонкие, совершенно прозрачные пленки, с успехом заменяющие, по опытам ин-та акад. И. О. Ф. Ф. импортную слюду и шеллак, так как они обладают высокой электроизолирующей способностью, нечувствительностью к влажности и другими ценными свойствами. Главным недостатком полистиролов является их сравнительно невысокая термическая устойчивость (размягчаются около 90°).

Стирол готовится на Экспериментальном заводе ТЭЖЭ (Москва) из  $\beta$ -фенилэтилового спирта отнятием от него воды при перегонке с твердым КОН (способом Сабетая); фенилэтиловый спирт получается из хлорбензола, Mg и окиси этилена по методу, выработанному одним из нас совместно с сотрудниками<sup>2</sup> (без применения эфира, обычно употребляемого при реакции Гриньяра):



Получается совершенно чистый стирол в том случае, если применяется чистая окись этилена (полученная из этилового спирта, через этилен), если же брать окись этилена, содержащую высшие гомологи (окись пропилена, бутилена и т. д.), полученную из этилена, продукта крекирования нефтяных потоков, то стирол оказывается загрязненным гомологами (алкильные группы в боковой цепи), препятствующими его полимеризации в твердые продукты. Таким образом здесь на практике пришлось столкнуться с отрицательным влиянием заместителей в боковой цепи стирола (аналогия с вышеупомянутыми опытами Штаудингера). В данном случае можно было ожидать образования  $\alpha$ - или  $\beta$ -метилстирола:

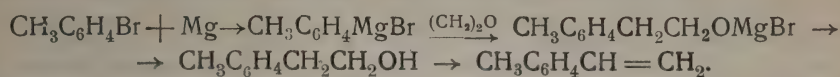


<sup>1</sup> Staudinger, Breusch, Ber. 62, 442 (1929).

<sup>2</sup> Шорыгин, Исагулянц, Гусева, Осипова, Полякова, Ber. 64, 2584 (1931).



В виду уже выяснившегося вредного влияния наличия метильной группы боковой цепи стирола мы решили исследовать ее влияние при наличии в ядре — всех трех возможных положений: орто, мета и пара. Поэтому мы приготовили ачала соответствующие спирты (по обычной реакции Гриньяра), а из них — нятием воды (нагреванием с KOH) и изомерные метилстиролы:



этой же схеме был приготовлен, исходя из  $\alpha$ -бромнафталина, также и  $\alpha$ -наф-  
этилен (или  $\alpha$ -винилнафталин),  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ . При этих опытах применялись  
мически чистая окись этилена и спирты очищались через их соединения с  $\text{CaCl}_2$ ,  
что полученные нами углеводороды были вполне чистыми. Для сравнения мы  
или, однако, также и стирол завода ТЭЖЭ, содержащий примеси гомологов  
и. выше).

Гомологи  $\beta$ -фенилэтилового спирта, неоднократно уже упоминавшиеся в лите-  
туре<sup>1</sup>, имеют другой запах, чем сам  $\beta$ -фенилэтиловый спирт, обладающий, как  
известно, запахом розы: орто-толилэтиловый спирт имеет очень слабый фенольный  
пах, мета-изомер обладает запахом, напоминающим запах фенилэтилового спирта,  
пара-изомер довольно сильно пахнет анисом, с легким оттенком тмина;  $\beta$ -( $\alpha$ -нафтил)-  
этиловый спирт имеет очень слабый запах нафталина.

В табл. 1 сопоставлены физические свойства полученных нами мономерных  
стиролов.

ТАБЛИЦА 1

Углеводород	Т. кип.	Уд. вес $d_4^{20}$	Показ. пре- ломл. $n_D$	Мол. рефр. MR найд.	Мол. рефр. MR вычисл.	Экзальта- ция <sup>2</sup>
Стирол . . . . .	33—34° (при 7 мм)	0,8923	1,5446	36,81	35,07	1,74
орто-ТЭЖЭ . . . . .	32—33° ( " 7 " )	0,9058	1,5445	35,26	35,07	0,19
орто-метилстирол . . . . .	51° ( " 9 " )	0,8912	1,5425	41,72	39,60	2,12
мета- " . . . . .	52—53° ( " 9 " )	0,9044	1,5400	40,94	39,60	1,34
пара- " . . . . .	51° ( " 10 " )	0,8974	1,5395	41,22	39,60	2,12
$\alpha$ -нафтилэтилен . . . . .	116—117° ( " 8 " )	1,0439	1,6425	53,35	50,41	2,94

Мы производили полимеризацию всех этих стиролов в совершенно одинаковых  
условиях — одновременным нагреванием всех образцов, запаянных в ампулы, в су-  
хонном шкафу в течение 3 час. до 175° (без катализаторов). Свойства получен-  
ных продуктов, их удельная вязкость в 20% бензольных растворах ( $\eta_{sp}$ ), моляр-  
ная вязкость растворов (в 1 л), считая на основную молекулу (GM), молекулярный вес  
M, вычисленный по известной формуле Штаудингера:

$$\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot M,$$

где  $K_m$  для бензольных растворов стирола равно  $1,8 \cdot 10^{-4}$ ; коэффициент полимери-  
зации  $x$  и термоустойчивость  $t$  сопоставлены в табл. 2.

Наилучшими механическими свойствами (значительной эластичностью) обладает  
симметричный орто-метилстирол; единственный из всех он не разломался при вскрытии

<sup>1</sup> См. например, Ruzicka, Hosking, Helv. chim. Acta, 13, 1402 (1930); Ruzicka, Hann, ibid. 15, 140 (1932); Shoesmith, Connor, J. chem. Soc. 1768 (1927).

<sup>2</sup> В этой таблице бросается в глаза очень большая экзальтация  $\alpha$ -нафтилэтилена; по данным Сабетая экзальтация  $\alpha$ -винилнафталина равна 2,23. Sabetay, Palfray, Son-  
a, C. r. 194, 2065 (1932).

ампулы, хотя имелся там в виде довольно тонкого слоя и был вынут в виде упругой тонкой пластинки.

ТАБЛИЦА 2

Продукт полимеризации	$\eta_{sp}$ при 22°	GM	M	x	t	Внешний вид
Стирола . . . . .	0,771	0,168	25500	245	90—100°	Твердая, прозрачная, бесцветная, стекловидная масса
Стирола ТЭЖЭ . . . .	0,500	0,168	16530	159	75—85	Вязкий резиноподобный прозрачный продукт
Орто-метилстирола . . .	0,881	0,136	35990	274	120—130	Как (1), но эластичнее
Мета-метилстирола . . .	0,800	0,136	32680	255	105—110	Как (1), но тверже и более хрупкий
Пара-метилстирола . . .	0,564	0,136	23040	180	85—95	Как (4), но еще более хрупкий
$\alpha$ -нафтилэтилена . . . .	0,096	0,116	4598	30	100—110	Прозрачная, растрескавшаяся масса (желто-зеленым оттенком, очень хрупкая)

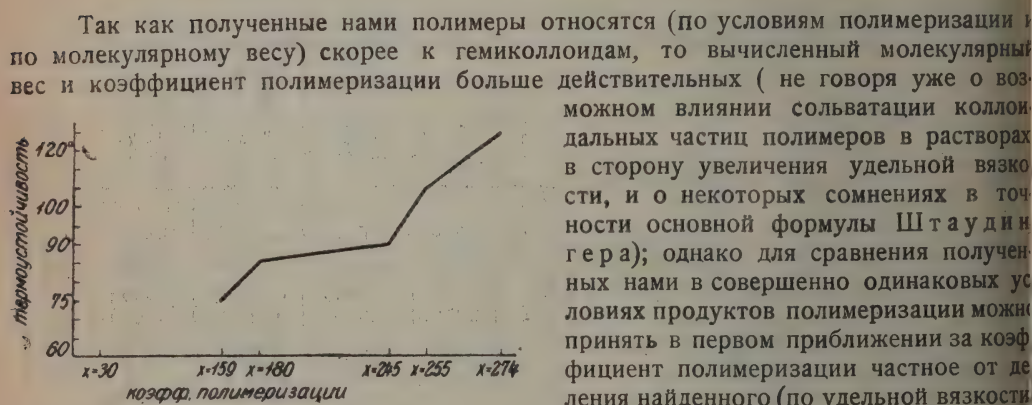


Рис. 1.

Так как полученные нами полимеры относятся (по условиям полимеризации и по молекулярному весу) скорее к гемиколлоидам, то вычисленный молекулярный вес и коэффициент полимеризации больше действительных (не говоря уже о возможном влиянии сольватации коллоидальных частиц полимеров в растворах в сторону увеличения удельной вязкости, и о некоторых сомнениях в точности основной формулы Штаудингера); однако для сравнения полученных нами в совершенно одинаковых условиях продуктов полимеризации можно принять в первом приближении за коэффициент полимеризации частное от деления найденного (по удельной вязкости молекулярного веса на молекулярный вес соответствующего мономера. Чем найденные таким образом величины действительно имеют некоторое реальное значение, подтверждается тем, что физические свойства полимеров изменяются параллельно с изменением  $x$ : наиболее упруг, прочен и термоустойчив продукт полимеризации орто-метилстирола ( $x=274$ ), затем идут последовательно: мета-изомер ( $x=255$ ), чистый полистирол ( $x=245$ ), пара-изомер ( $x=180$ ), нечистый полистирол ( $x=159$ ); последнее же место занимает очень хрупкий  $\alpha$ -нафтилэтилен ( $x=30$ ), который, однако, довольно термоустойчив, что зависит, вероятно, от наличия ядра нафталина. Диаграмма на рис. 1 иллюстрирует зависимость термоустойчивости от степени полимеризации.

Что полученные нами полистиролы находятся на границе между гемиколлоидами, подтверждается также тем, что при нагревании их бензольных растворов до 60° удельная вязкость их понижается и по охлаждении не возвращается уже снова к своей прежней величине, что можно видеть, например, из табл. 3.

На основании наших опытов можно вывести заключение, что удлинение боковых групп в цепи полистиролов (в нашем случае наибольшее у пара-метилстирола и значительное утяжеление их (ядро нафталина) уменьшает способность стирола



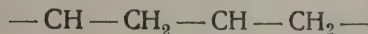
ТАБЛИЦА 3

Полимер	Уд. вязкость $\eta_{sp}$ при 22°	Уд. вязкость $\eta_{sp}$ при 60°	Уд. вязкость $\eta_{sp}$ снова при 22°
Полистирол (чистый) . . .	0,771	0,578	0,743
Поли-орто-метилстирол . . .	0,881	0,656	0,835
Поли-мета-метилстирол . . .	0,800	0,609	0,780

олимеризации и ухудшает свойства полимера, полученного при прочих равных условиях. Лишь метильная группа

CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>

(удлинение бокового отростка цепи)



(утяжеление бокового отростка цепи)

то-положении действует в обратном смысле.

С точки зрения теории Штаудингера отрицательное влияние увеличения длины или утяжеления боковых отростков цепи может быть объяснено тем, что в этом длинные очень тонкие молекулы полистиролов делаются недостаточно гибкими в механическом смысле.

Если же принимать мицеллярную теорию К. Мейера и Марка, то удлинение (вообще увеличение объема) боковых отростков должно препятствовать агрегации цепей главных валентностей, пространственно удаляя их друг от друга.

Работа будет продолжена нами в различных направлениях.

#### Экспериментальная часть

##### Получение окиси этилена

Окись этилена мы получали из 25% водного раствора этиленхлоргидрина. Смесь с отводной трубкой и капельной воронкой помещали 300 см<sup>3</sup> раствора этиленхлоргидрина и при нагревании на водяной бане приливали по каплям 40% раствор NaOH, пока не прекращалось выделение окиси этилена (реакция продолжалась 50—60 мин.). Окись этилена сушилась в трубках с твердым КОН и растворялась в охлажденном чистом сухом бензоле; количество поглощенной окиси этилена определялось по привесу; получался 25—30% раствор окиси этилена в бензоле; выход окиси этилена достигал 62% от теории.

##### Получение β-арилэтиловых спиртов

Для синтеза нужных нам спиртов мы брали: бромбензол, орто-бромтолуол, пара-бромтолуол, пара-иодтолуол, α-бромнафталин, обычным способом готовили



соответствующий гриньяровский раствор и при охлаждении снаружи льдом при вали очень медленно раствор окиси этилена в бензоле (на 1 моль бромид (моля окиси этилена, учитывая, что выход  $RMgX$  меньше теоретического); бурная реакция, требующая очень хорошего охлаждения. Затем оставляли стоять на ночь и разлагали реакционную смесь подкисленной водой; образовавшийся спирт извлекали эфиром, эфирный раствор несколько раз промывали щелочью и водой, сушили прокаленным  $Na_2SO_4$ , отгоняли эфир и перегоняли в вакууме. Пара-толилэтиловый спирт и  $\beta$ -( $\alpha$ -нафтил)-этиловый спирт очищали еще, переводя их через соединение с  $CaCl_2$ .

Т. кип. (в вакууме) полученных нами спиртов приведены в табл. 4 (они соответствуют в общем литературным данным<sup>1</sup>).

ТАБЛИЦА 4

Спирт	Давление мм	Т. кип.	Примечание
$\beta$ -фенилэтиловый . . . . .	4	95°	
$\beta$ -орто-толилэтиловый . . . .	4	100,5—102°	
$\beta$ -мета . . . . .	4	100°	
$\beta$ -пара . . . . .	атм.	244,5—245°	
$\beta$ -( $\alpha$ -нафтил)-этиловый . . .	14	182—183°	Кристаллы, т. пл. 62°

Выходы чистых спиртов колебались от 32 до 55% от теории, считая взятую окись этилена; худшие результаты (100%) получились в случае пара-толилэтилового спирта, — в качестве главного продукта реакции при этом образую кристаллический дитоллил — реакция Гриньяра направляется в сторону реакции Фиттига (от дитоллила спирт очищался, как уже было упомянуто выше, соединением спирта с  $CaCl_2$ ).

### Получение арилэтиленов (стиролов)

В колбочку, снабженную отводной трубкой, термометром и капельной воронкой, помещали несколько г мелко истолченного твердого КОН, нагревали на водяной бане (температура бани 212—215°) и по каплям приливали соответствующий арилэтиловый спирт, причем вместе с парами отщепляющейся воды переносился и соответствующий стирол, который конденсировался и затем очищался перегонкой в вакууме. В случае твердого нафтилэтилового спирта его в расплавленном виде вносили в колбочку с КОН и отгоняли воду и нафтилэтилен в вакууме.

Физические свойства полученных нами стиролов (арилэтиленов) приведены выше, в теоретической части; там же описаны условия полимеризации их и внешний вид полученных полимеризатов.

### Исследование полистиролов

Нами были определены следующие константы полимеризованных стиролов: относительная вязкость 20% растворов в бензоле и толуоле при различных температурах и термоустойчивость. Вязкость определялась по скорости истечения в вискозиметре Оствальда. Результаты сведены в табл. 5 и 6 и отчасти помещены

<sup>1</sup> Литературные данные (см. сноску на стр. 557) несколько расходятся между собой; например, Ружичка приводит т. кип.  $\beta$ -(орто-толил)-этилового спирта 118° при 11 мм. Шесмитс и Коннор — 115—116° при 13 мм.

ТАБЛИЦА 5

Вязкость 20% растворов полимеров в толуоле

Название	Скорость истечения в сек.				Относ. вязкость		$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 27^\circ}$
	толуол 27°	раствор 27°	толуол 60°	раствор 60°	27°	60°	
рол ТЭЖЭ . . . . .	41,25	58,1	39,55	52,15	1,408	1,319	0,7819
рол чистый . . . . .	41,25	70,75	39,55	60,70	1,715	1,535	0,7482
о-метилстирол . . . . .	41,25	73,98	39,55	66,50	1,793	1,681	0,8588
а-метилстирол . . . . .	41,25	66,6	39,55	59,5	1,614	1,504	0,8207
а-метилстирол . . . . .	41,25	69,70	39,55	60,50	1,690	1,530	0,7681
фтилэтилен . . . . .	41,25	45,2	39,55	41,5	1,071	1,049	0,6901

ТАБЛИЦА 6

Вязкость 20% растворов полимеров в бензоле

Название	Скорость истечения в сек.				Относ. вязкость		$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 22^\circ}$
	бензол 22°	раствор 22°	бензол 60°	раствор 60°	22°	60°	
рол ТЭЖЭ . . . . .	43,6	66,5	32,0	41,5	1,500	1,297	0,5940
рол чистый . . . . .	43,6	77,2	32,0	50,5	1,771	1,578	0,7497
о-метилстирол . . . . .	43,6	82,0	32,0	53,0	1,881	1,656	0,7446
а-метилстирол . . . . .	43,6	78,5	32,0	51,5	1,800	1,909	0,7613
а-метилстирол . . . . .	43,6	68,2	32,0	47,0	1,564	1,469	0,8315
фтилэтилен . . . . .	43,6	47,8	32,0	34,0	1,096	1,063	0,6563

оретической части работы (вычисленные значения удельной вязкости, молекулярного веса и коэффициента полимеризации).

Термоустойчивость определялась (приблизительно) по температуре размягчения и плавления полистиролов в капилляре.

Поступило в Редакцию

4 июля 1934 г.

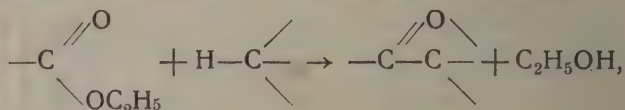
# О КОНДЕНСАЦИЯХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ВЕЩЕСТВАМИ, СПОСОБНЫМИ ОБРАЗОВЫВАТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ИЛИ ИХ ТАУТОМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ВОДОРАЗЛАГАЕМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Г. В. Челинцев

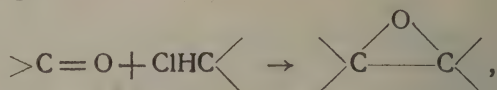
Ин. ЛАСИН Академии наук СССР, Москва

Одним из важнейших методов органического синтеза являются конденсации протекающие под влиянием щелочных металлов и их водоразлагаемых производных между карбонильными соединениями и разнообразными веществами, несущими „перемещаемый водородный атом“.

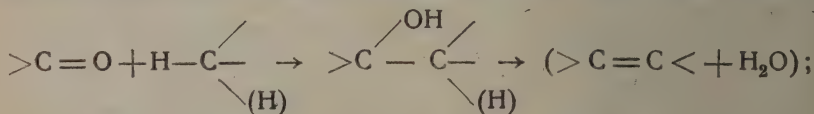
Таковы сложноэфирные конденсации, открытые Гейтером<sup>1</sup>:



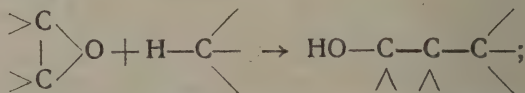
первыми компонентами которых служат сложные эфиры; глицидные конденсации, открытые Эленмейером<sup>2</sup>:



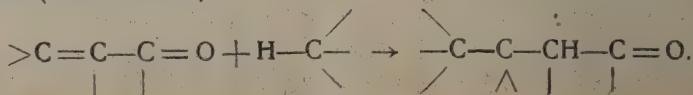
вторыми компонентами которых служат галоидопроизводные; конденсации, первые компоненты которых служат альдегиды (Клайзен<sup>3</sup>) или кетоны (Штоббе<sup>4</sup>):



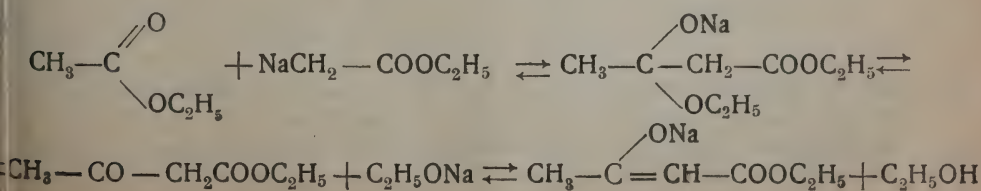
конденсации, первыми компонентами которых служат органические окиси (окисная группа можно рассматривать во многих свойствах как трехчленную карбонильную группу), открытые Траубе и Леманом<sup>5</sup>:



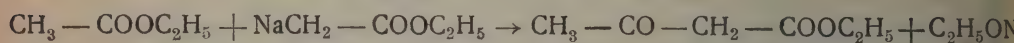
конденсации первыми компонентами которых служат α-ненасыщенные кетоны, сложные эфиры (Михаэль<sup>6</sup>):







Изучение экспериментального материала с несомненностью устанавливает, что сложноэфирные конденсации протекают путем взаимодействия несодержащей металла компоненты с металлсодержащей, причем первая теряет алкоксил, а второй водород. В большинстве прежних схем металлсодержащая компонента принималась в энантиомном строении, что находилось в связи с представлениями о строении натрмалонового и натрацетоксусного эфиров. Но химические свойства последних заставляют признать их таутомерию с С-натрпроизводными<sup>16</sup>. Опыты алкилирования и ацилирования натрэнолятов эфиров одноосновных кислот<sup>17</sup> с помощью галоидных соединений, приводящие в первом случае к С-производным, во втором к смеси С и О-производных, устанавливают наличие тех же отношений в натрзамещенных простейших карбонильных соединений. Еще Франкланд и Дюппа Байер<sup>19</sup>, а в последнее время Хюккель<sup>20</sup> приняли металлорганическое строение второй компоненты сложноэфирных конденсаций, механизм которых бы выражен ими такой схемой:

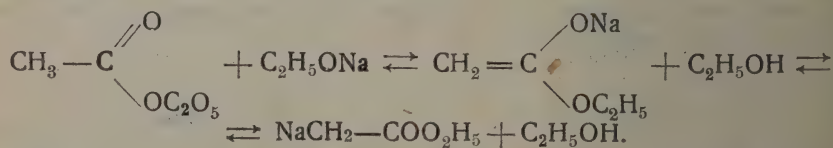


Однако, если конденсация происходит путем взаимодействия сложного эфира с металлорганическим соединением, то механизм взаимодействия компонент должен быть тем же, что и при других синтезах с металлорганическими соединениями. Механизм же конденсации карбонильных соединений с цинк-, магний- или натрорганическими соединениями всегда характеризуется присоединением металлорганического соединения к карбонильной группе, причем металл идет к кислороду. Кроме той же схемы Хюккеля, согласно которой конденсация происходит путем прямого отщепления алкоглята, изолирует, по механизму, сложноэфирные конденсации конденсаций, первыми компонентами которых служат альдегиды или кетоны, не имеющие алкоксила и способные конденсироваться лишь за счет присоединения к своей карбонильной группе.

Согласно схеме I первичный продукт конденсации легко отщепляет алкоглята образуется β-дикарбонильное соединение, которое, в зависимости от своих кислотных свойств по отношению к спирту, образует за счет алкоглята большее или меньшее количество натрэнолята.

Все превращения, выраженные в схеме I, обратимы и положение равновесия определяется количеством и качеством спирта с одной стороны и кислотными свойствами конденсированного вещества с другой.

В самом деле, применение для сложно-эфирных конденсаций спиртового раствора алкоглята натрия возможно лишь при образовании сильно кислых продуктов конденсации. Лучшие выходы дает сухой алкоглята. При получении слабых кислотных веществ необходимо применять металлический натрий (калий) или натрийамид<sup>21</sup>. Прекрасные выходы получаются при отгонке спирта в процессе конденсаций<sup>22</sup>. Уксуснофениловый эфир не конденсируется в фениловый эфир ацетоксусной кислоты<sup>23</sup>. Таким образом, увеличение количества спирта в реакционной смеси или усиление его кислого характера снижает выходы на конденсированный продукт. Значение количества и качества спирта усугубляется его взаимодействием с металлсодержащей компонентой:



Чем больше спирта и чем он кислее, тем меньше металлсодержащей второй компоненты в реакционной смеси и тем меньше скорость реакции.

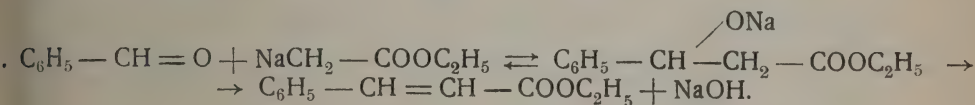
В прекрасных работах Дикманна<sup>10</sup> установлена зависимость между выходами конденсаций различных сложных эфиров и кислотными свойствами образующих



конденсированных веществ. Наилучшие выходы получаются на наиболее кислые  $\beta$ -карбонильные продукты, нейтральные же (натровые производные которых нацело злагаются спиртом) не образуются совсем. Это явление было объяснено образностью сложноефирных конденсаций и зависимостью положения равновесия от общего характера конденсированной молекулы. Действительно, если сильно кислые этоуксусный или циклопентанонкарбоновый эфиры почти не расщепляются кипячением их в спиртовом растворе алкоголята натрия, а слабо кислые алкилацетосусные эфиры расщепляются частично, то нейтральные диалкилированные ацетосусные эфиры расщепляются нацело уже при каталитическом действии алкоголята натрия в спирту.

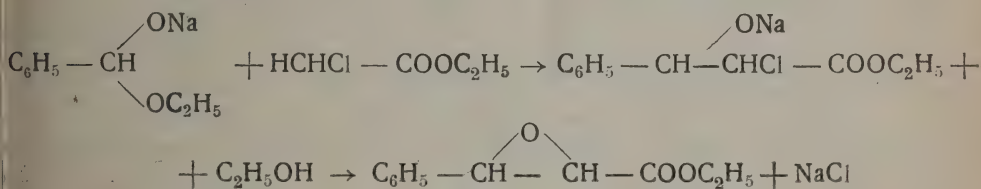
Эта легкая расщепляемость диалкилацетосусных эфиров и является причиной неспособности эфиров типа  $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ CH - COOC_2H_5 \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$  служить вторыми компонентами сложноефирных конденсаций.

Аналогично сложноефирным конденсациям протекают конденсации, первыми компонентами которых служат альдегиды<sup>3</sup> или кетоны:<sup>4</sup>

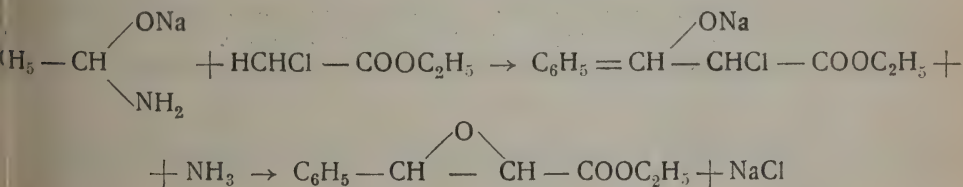


Степень вторичного расщепления первичного продукта конденсации зависит природы компонент; если в приведенном примере оно идет нацело, то при конденсации бензойного альдегида с феноксиуксусным эфиром получается значительное количество  $\alpha$ -фенокси- $\beta$ -фенилгидракрилового эфира<sup>24</sup>.

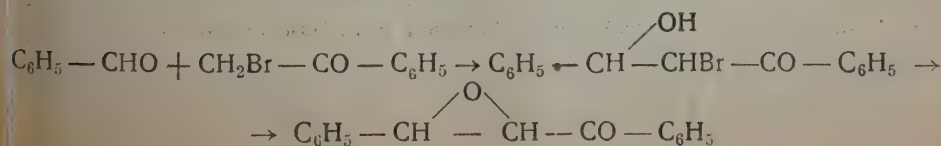
Весьма интересными для установления механизма реакций являются конденсации альдегидов и кетонов с  $\alpha$ -галоидзамещенными кетонами, сложными эфирами некоторыми другими веществами — глицидные конденсации. Механизм этих реакций по Эрленмейеру<sup>2</sup>:



и по Кляйзену<sup>25</sup>, для случая с натрийамидом:

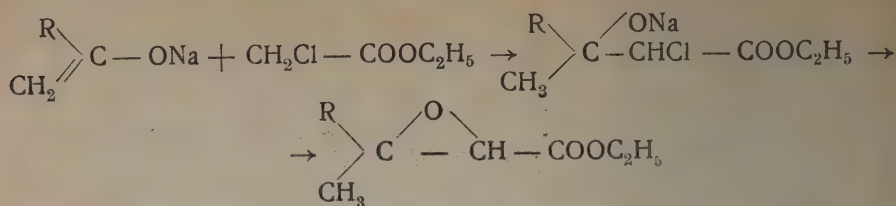


вероятен. Схема Бодфорса<sup>26</sup>:

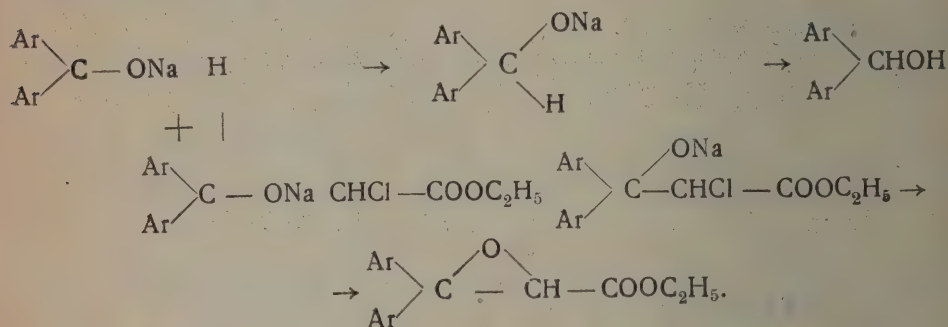




имеет ту же слабость, что и ранняя схема Михаэля<sup>8</sup> для механизма сложнэф-  
ных конденсаций. Схема Рутковского и Даева<sup>27</sup>:

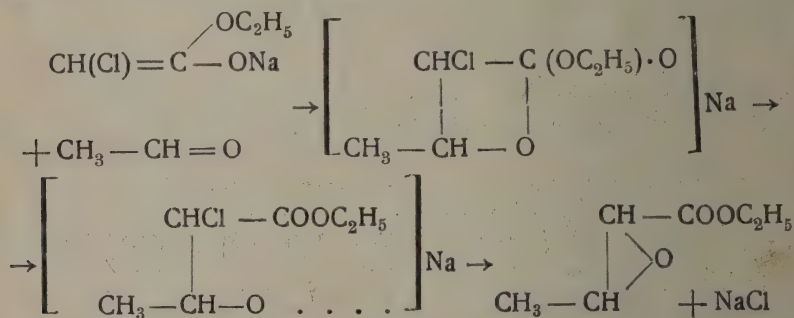


основана на весьма мало вероятном присоединении и непригодна уже для случаев, когда первыми компонентами в которых служат бензальдегид или бензофенон; для этих случаев дается другая схема:



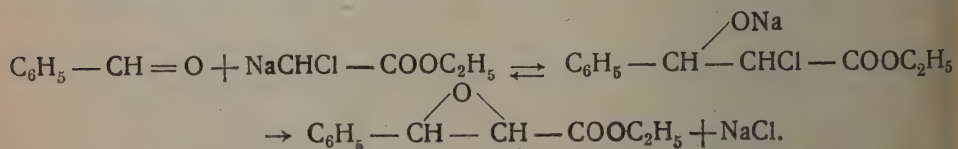
Однако бензойный альдегид конденсируется с хлоруксусным эфиром под влиянием алкоголята натрия, когда возможность образования металлкетиллов исключена.

Схема Шейблера и Тутундзича<sup>28</sup>:



основана на невероятных, с точки зрения структурных представлений, превращениях. Квадратные скобки и точки не делают ее более убедительной.

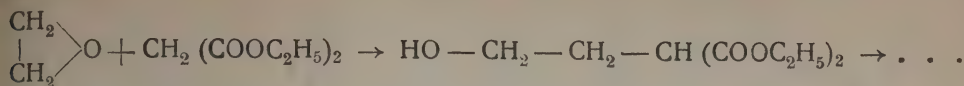
Механизм глицидных конденсаций должен быть выражен схемой:



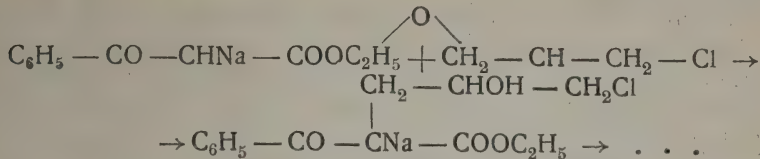
Необратимость вторичного превращения обеспечивает хорошие выходы на конечный продукт. Как и в предыдущих случаях, механизм аналогичен конденсации с магнийорганическими соединениями<sup>29</sup>.

Траубе и Леманн, открывшие способность органических окисей конденсироваться с веществами типа натрмалонового эфира, пояснили механизм этих

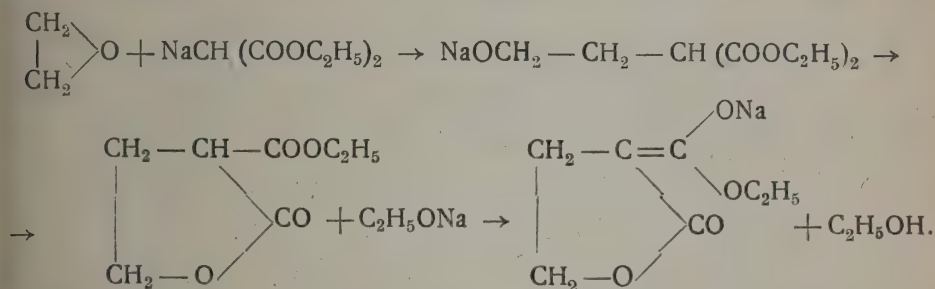
сов простой схемой, не предусматривающей роли щелочного металла в ходе реакции:<sup>30</sup>



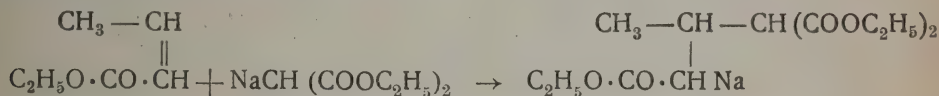
Поведение металла в этих реакциях пытались объяснить Галлер<sup>31</sup>:



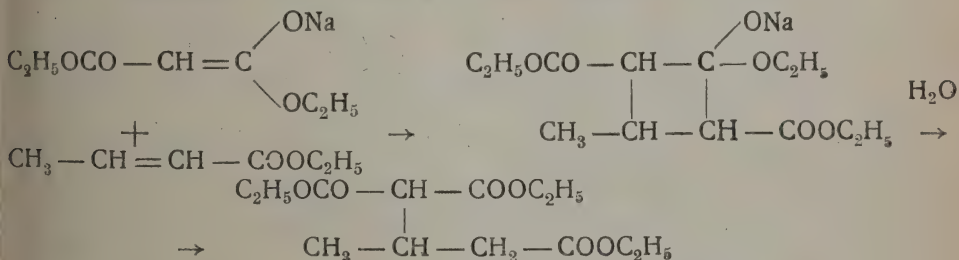
Однако способность окисей конденсироваться с металлоорганическими соединениями утверждает тот же механизм для конденсаций их с веществами типа натрмалонового эфира:



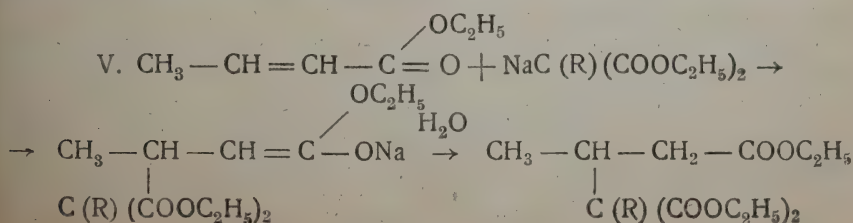
Михаэль<sup>6</sup> и Ауверс<sup>32</sup>, впервые исследовавшие реакции присоединения веществ типа натрмалонового эфира к  $\alpha$ -непредельным карбонильным соединениям, объяснили механизм этих реакций:



Иное толкование было дано в последнее время Шейблером<sup>33</sup>:



Наилучшее освещение конденсации Михаэля получают в схеме:



аналогичной схемам I, II, III, и IV и отличающейся лишь тем, что присоединение идет по концам сопряженной системы двойных связей. Правильность такого предположения утверждается подобными же присоединениями магнийорганических соединений<sup>34</sup> и всегда неизменным порядком присоединения второй компоненты. Схема V имеет еще то преимущество перед схемой Ауверса, что условия процесса характерны для присоединения натрорганических соединений к карбонильной группе, но не к этиленной связи.

Таким образом конденсации карбонильных соединений под влиянием щелочных металлов и их водоразлагаемых производных имеют механизм синтезов с металлорганическими соединениями. Каждый из опытов конденсаций, изображенных схематически в начале этой статьи, может быть осуществлен заменой водородного атома второй компоненты на натрий так же, как и заменой его на группу  $MgNa$ . Сходство исходных и конечных продуктов реакций не оставляет сомнений в общности их механизмов.

Также, как при синтезах с магнийорганическими соединениями (Барбье-Гриньяр), процесс конденсации может быть проведен одновременно с получением металлсодержащей компоненты или последующим действием карбонильного соединения на готовое металлическое производное. Вторыми компонентами конденсации могут служить вещества, способные замещать связанный с углеродом водород на металл, т. е. вещества, обладающие некоторыми кислыми свойствами или таутомерные таким веществам. Зависимость величины кислых свойств от состава и строения для альдегидов, кетонов, сложных эфиров, нитросоединений, непредельных углеводородов и других подобных веществ, способных замещать водородные атомы на металл, еще весьма мало выяснена. Насколько мне известно, абсолютная и относительная величина этих свойств измерена лишь в отдельных случаях<sup>35</sup>. Между тем направление и выходы конденсаций находятся в прямой зависимости от кислых свойств компонент. В самом деле, только в отдельных случаях одна компонента способна по своему строению служить лишь первой компонентой, вторая — лишь второй. Таковы конденсации щавелевого эфира с флуореном<sup>36</sup>, хинальдином<sup>37</sup> или пара-нитротолуолом<sup>38</sup>. Обычно одно или оба конденсируемых вещества по своему строению способны служить как первой, так и второй компонентой. В первом случае можно ожидать образования двух, во втором — четырех продуктов реакции. Действительно, конденсация уксусного и масляного эфиров приводит к образованию ацетоуксусного,  $\alpha$ -бутирилмасляного,  $\alpha$ -ацетилмасляного и бутирилуксусного эфиров<sup>39</sup>. Но обычно, несмотря на возможность нескольких направлений, преимущественно получается один продукт. Так, уксусный эфир с ацетоном дает ацетилацетон<sup>40</sup>, янтарный эфир с ацетоном — изопропилиденянтарный эфир<sup>4</sup>. В первом случае ацетон служит второй компонентой, во втором — первой. Вопрос о том, какое из веществ будет служить второй компонентой, определяется соотношением их кислых свойств; чем кислее вещество, тем легче образует оно металлическое производное, способное вступить в реакцию с карбонильной группой второго вещества. Ацетон кислее уксусного эфира (что следует уже из строения натрацетоуксусного эфира), но янтарный эфир кислее ацетона. Также кислее ацетона хлоруксусный эфир, так как конденсация этих веществ приводит к образованию диметилглицидного эфира<sup>41</sup> (даже в том случае, если хлоруксусным эфиром действует на готовый ацетоннатрий<sup>27</sup>). Калийное производное фенилуксусного эфира<sup>42</sup> уже не отдает металлического атома хлоруксусному эфиру, но алкилируется последним с выделением хлористого калия.

С повышением кислых свойств карбонильного соединения увеличивается его способность образовывать металлическое производное, однако реакционная способность последнего по отношению к первой компоненте падает. Если калийфенилуксусный эфир еще частично конденсируется с уксусным эфиром<sup>33</sup>, то натрмасляновый и натрацетоуксусный эфиры уже теряют эту способность. Благодаря сильному кислому характеру  $\beta$ -дикарбонильных соединений, их натреноляты являются наиболее энергетически насыщенными системами в условиях конденсаций. „Внутримолекуляр-



ная конденсация"—таутомерия С-натрпроизводных в натреноляты—идет предпочтительно перед конденсацией с альдегидом или кетоном. Неполучение при действии уксусного эфира на натрацетоуксусный эфир  $\alpha$ -ацетилацетоуксусного эфира (еще более кислого, чем ацетоуксусный эфир) объясняется известной легкой расщепляемостью подобных трикарбонильных соединений<sup>43</sup>.

Натрмалоновый и ему подобные эфиры способны в качестве вторых компонент давать хорошие выходы лишь при необратимых процессах, каковы конденсации Траубе и Лемана или Михаэля.

Многообразные конденсации карбонильных соединений с веществами, способными образовывать С-металлические или имтаутомерные соединения под влиянием щелочных металлов и их водородразлагаемых производных, должны быть рассматриваемы в ряду синтезов с металлоорганическими соединениями. Только в этом смысле вопрос об их механизме и энергетике получает свое окончательное разрешение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jahresber. Fortschr. Chem. 1863, 323.—2. Lieb. Ann. 271, 161 (1892).—3. Ber. 23, 976 (1890).—4. Ber. 26, 2312 (1893).—5. Ber. 32, 720 (1899).—6. J. pr. Ch. 35, 351, 458 (1887).—7. Ber. 20, 652 (1887); Lieb. Ann. 297, 92 (1897); Ber. 38, 709 (1905).—8. J. pr. Ch. 37, 483 (1888).—9. Ber. 30, 425 (1899); Ber. 33, 1922 (1905).—10. Lieb. Ann. 298, 319 (1897).—11. Ber. 33, 2678 (1900); Ber. 36, 1260 (1908).—12. Ber. 59, 1022 (1926); 67, 1341 (1934); Lieb. Ann. 445, 141 (1925); 458, 1 (1927).—13. Ber. 67, 1338 (1934).—14. Ж. О. Х. 4, 800 (1934); Ber. 67, 955 (1934) и "Ответ Пейблеру и Бодендорфу" (Вред. Ber.).—15. Scheibler u. Friese, Lieb. Ann. 445, 141 (1925).—16. Darzens, C. r. 141, 766 (1905).—17. Cp. Hüchel, Teor. Grundl. d. org. Chem. Ber. 1, 187 (1866).—18. Scheibler с сотр., Ber. 58, 1198 (1925); 63, 1562 (1930) и др.—19. Lieb. Ann. 138, 42 (1866).—20. Ber. 18, 3456 (1885).—21. Hüchel, l. c. стр. 187.—22. Kempf, Kondensation. Houben, Bd. II.—23. Briese u. Mc. Elvain, J. Am. Soc. 55, 1697 (1933).—24. Mc. Elvain, J. Am. Soc. 56, 1766 (1934).—25. Stoermer u. Kippe, Ber. 38, 1953 (1905).—26. Ber. 8, 701 (1905).—27. Ber. 51, 194 (1918).—28. Ber. 64, 693 (1931).—29. Ber. 64, 2916 (1932).—30. Darzens, C. r. 151, 883.—31. Ber. 34, 1971 (1901).—32. C. r. 132, 1459.—33. Ber. 24, 309 (1891).—34. Ber. 63, 1557 (1930).—35. Schlenk, Organometallverbindungen; Houben Bd. IV, 818, 840 (1924).—36. См. Тронов и Кулев, Ж. О. Х. 4, 202 (1934).—37. Wislicenus, Ber. 33, 771 (1900).—38. Wislicenus u. Thoma, Lieb. Ann. 436, 42 (1924).—39. Scheibler u. Vojs, Ber. 53, 388 (1920).—40. Claisen, Ber. 38, 93 (1905).—41. Darzens, C. r. 139, 1214 (1903).—42. Scheibler, Merhenkel u. Basanoff, Ber. 58, 1198 (1925).—43. См. напр. Dieckmann u. Kronn, Ber. 41, 1270 (1908).

Поступило в Редакцию  
25 января 1935 г.

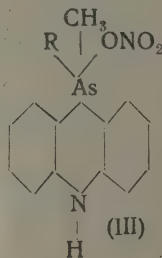
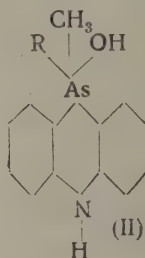
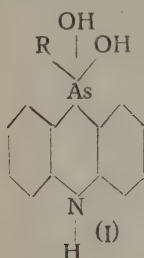
## ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ 10-АЛКИЛ(АРИЛ)-9:10-ДИГИДРОФЕНАРСАЗИНА

## II. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОГИДРОКСИ 10-R, R'-9:10-ДИГИДРОФЕНАРСАЗИНА

Г. А. Разуваев и В. С. Малиновский

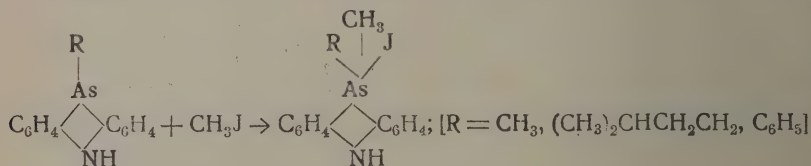
Гос. ин-т высоких давлений, Ленинград

Ранее были описаны<sup>1</sup> дигидроксипроизводные 10-алкил(арил)-9:10-дигидрофенарсазина (I), которые получались при окислении иодом в спирто-водной среде соответствующих 10-R-замещенных дигидрофенарсазинового ряда. Аналогичные соединения были получены



ранее Aeschlimann<sup>2</sup> для феноксарсиновых соединений. Кроме химических физических свойств гидроксипроизводных В. М. Карасиком и М. М. Лихачевым<sup>3</sup> было исследовано их физиологическое действие, которое оказалось интересным, и потребовалось дальнейшего изучения соединений этого типа. На этом основании работы по исследованию гидроксипроизводных были продолжены и получены две новые группы дериватов.

Моногидрокси-10-R, R'-9:10-дигидрофенарсазины и их нитросоли могут быть легко получены путем обработки 10-алкил(арил)-производных иодистым метилом. Эта реакция была ранее исследована для гетероциклического ряда Aeschlimann.



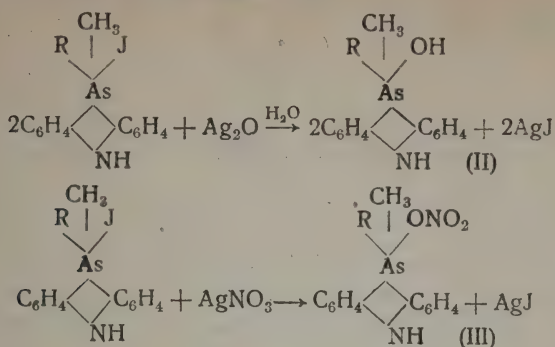
10-метил- и 10-изоамил-9:10-дигидрофенарсазин присоединяют  $\text{CH}_3\text{J}$  очень легко при комнатной температуре с небольшим выделением тепла. 10-фенилпроизводное соединяется намного медленнее, и для полного проведения реакции необходимо нагревание в запаянной трубке. Далее полученные продукты растворялись в спирте и галоид отнимался или азотнокислым серебром или свежееосажденно

<sup>1</sup> Разуваев и Малиновский, Ж. Р. Х. О. 62, 2173 (1930); Ж. П. Х. 6, 669 (1933)

<sup>2</sup> Aeschlimann, J. Chem. Soc. 413. 1927.

<sup>3</sup> Карасик и Лихачев, Доклады АН СССР 4 № 3161 (1934).

кисью серебра. В первом случае получалась нитросоль арсониевого основания (III), во втором — само арсониевое основание (II).

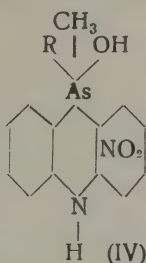


Арсониевые основания дигидрофенарсазинового ряда представляют собой бесцветные вещества, которые из водных растворов только с очень большими трудностями могут быть выделены в кристаллическом состоянии; в большинстве случаев они выпадают в виде желатинообразного осадка, который, высыхая, превращается в белый или слабожелтый аморфный порошок. Все эти соединения, подобно арсониевым основаниям жирного и жирноароматического рядов, очень гигроскопичны, легко образуют соли, т. е. обладают ясно выраженным щелочным характером и легко нитруются разбавленной азотной кислотой аналогично дигидроксипроизводным.

Моногидроксипроизводные прекрасно растворяются в воде, спирте, уксусной кислоте и т. п. растворителях и нерастворимы в углеводородах и эфире.

Выделенные в чистом виде нитросоли арсониевых оснований представляют собой белые кристаллические вещества, довольно хорошо растворимые в воде, почти гигроскопичны, растворяются легко в спирте и нерастворимы в бензоле и эфире.

Нитропроизводные (IV), получающиеся при нитровании арсониевых оснований, выделяются из раствора в виде мелких желтых кристаллов. Растворяются в спирте, плохо в воде. Спиртоводный раствор при прибавлении щелочи окрашивается в красный цвет, что указывает на пара-положение нитрогруппы по отношению к группе NH.



Нитрогруппа в этих соединениях очень непрочна и легко отщепляется при действии нежных восстановителей с выделением исходной гидроокиси, аналогично тому, как это наблюдалось ранее для соответствующих нитропроизводных дигидрокси-соединений.

Исследования физиологического действия арсониевых оснований и их нитропроизводных дигидрофенарсазинового ряда, произведенные В. М. Карасиком и М. М. Михачевым, дали весьма интересные результаты. Ими было установлено, что гидрокси-10-диметил-9:10-дигидрофенарсазин при введении под кожу белым мышам вызывает общий паралич. Смертельной дозой для мышей является 0,002 мг на 1 г веса мыши (смерть через 1—2 суток). Нитросоль гидрокси-10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина поражает дыхательный центр и при введении под кожу белым мышам вызывает быструю смерть в течение 1—3 мин. при дозе



0,008 мг на 1 г веса животного. Меньшие дозы вызывают только быстро проходящую вялость и одышку. По своей токсичности эти вещества намного превышают арсониевые соединения жирноароматического ряда, что, очевидно, объясняется влиянием NH-группы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

с участием А. Ф. Жигач и З. И. Азарх

#### 1. Синтез гидроокиси 10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина

От 5 до 10 г 10-метил-9:10-дигидрофенарсазина заливались 5-кратным количеством иодистого метила в маленькой колбочке и оставлялись стоять до следующего дня. Образовавшийся иодюр перекристаллизовывался из спирта.

Навеска иодюра (3—7 г) растворялась в спирте и обрабатывалась свежесозданной окисью серебра. Осадок отфильтровывался, а раствор разбавлялся водой, очищался нагреванием с животным углем и выпаривался на водяной бане до небольшого объема (несколько см<sup>3</sup>). При охлаждении начинала выделяться аморфная белая масса, застывающая в виде корки на дне кристаллизатора при высыхании. При медленной кристаллизации (в течение месяца) удалось получить бесцветные кристаллы т. пл. 242°.

Физиологическое действие полученного соединения резко отлично от действия нитросоли гидроокиси 10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина. Анализ на мышьяк дает пониженные результаты против теории из-за большой гигроскопичности этого вещества.

#### 2. Синтез нитросоли гидроокиси 10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина

3—5 г иодюра 10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина растворялись в спирте и обрабатывались AgNO<sub>3</sub>. Выделившийся осадок AgJ отфильтровывался, а раствор выпаривался на водяной бане до небольшого объема. При охлаждении выделялись кристаллы нитросоли. Т. пл. 258°. С конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> это соединение дает характерную грязную зеленоватую окраску.

Анализ на As:

0,1680 г вещ.: 10,06 см<sup>3</sup> 0,1 н. раств. J<sub>2</sub>  
C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As. Вычислено %: As 22,44  
Найдено %: As 22,44.

#### 3. Синтез гидроокиси 10-метилфенил-9:10-дигидрофенарсазина

Иодюр 10-метилфенил-9:10-дигидрофенарсазина был получен при нагревании (до 100°) 10-фенилпроизводного с CH<sub>3</sub>J в запаянной трубке. Образовавшийся иодюр обрабатывался свежесозданной окисью серебра, как это описано выше. При выпаривании раствора гидроокиси до небольшого объема, выделялись кристаллы гидроокиси. Высушенный в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> продукт плавился при 202°—204°.

Анализ на As:

0,2082 г вещ.: 11,78 см<sup>3</sup> 0,1 н. раств. J<sub>2</sub>  
C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ONAs. Вычислено %: As 21,35%  
Найдено %: As 21,20.

## 4. Синтез нитросоли гидроокиси 10-метилфенил-9:10-дигидрофенарсазина

Была получена из иодюра при действии  $\text{AgNO}_3$ , как описано выше. Бесцветные кристаллы с т. пл.  $210^\circ$ .

Анализ на As:

0,1856 г вещ.: 9,18 см<sup>3</sup> 0,1 н. раств.  $\text{J}_2$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$ . Вычислено %: As 18,92.

Найдено %: As 18,54.

## 5. Синтез гидроокиси 10-метилизоамил-9:10-дигидрофенарсазин

Иодюр 10-метилизоамил-9:10-дигидрофенарсазина был получен при действии  $\text{I}_3\text{J}$  на 10-изоамилпроизводное на холоду. Полученный таким образом иодюр обатывался, как обычно, свежееосажденной окисью серебра. При выпаривании раствора гидроокиси, последняя выделялась в виде желтоватой, аморфной массы. В чистом виде выделить ее не удалось. Очень гигроскопична, прекрасно растворяется в воде и спирте.

## 6. Синтез нитросоли гидроокиси 10-метилизоамил-9:10-дигидрофенарсазина

Получалась из иодюра аналогично описанным выше нитросолям. Бесцветные кристаллы с т. пл.  $191^\circ$ — $193^\circ$ .

Анализ на As:

0,2357 г вещ.: 12,13 см<sup>3</sup> 0,1 н. раств.  $\text{J}_2$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$ . Вычислено %: As 19,22.

Найдено %: As 19,29.

Анализ на N:

0,021541 г вещ.: 2,2 см<sup>3</sup> 0,05 н. раств.  $\text{HCl}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$  (по Тер-Мейлену). Вычислено %: N 7,18

Найдено %: N 7,15

## 7. Синтез нитропроизводного гидроокиси 10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина

1 г гидроокиси 10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина растворялся в небольшом количестве воды. К раствору приливалось 5 см<sup>3</sup> крепкой  $\text{HNO}_3$ . Через некоторое время выделились желтые кристаллы нитросоединения. Вещество сравнительно хорошо растворяется в воде. Водный или спирто-водный раствор дает характерную красную окраску аси-соли с  $\text{NaOH}$ .

Анализ на N (по Тер-Мейлену):

0,045126 г и 0,042392 г вещ.: 5,5 и 5,1 см<sup>3</sup> 0,05 н. раств.  $\text{HCl}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$ : Вычислено %: N—8,39.

Найдено %: N 8,42 и 8,53.

## 8. Синтез нитропроизводного гидроокиси 10-метилфенил-9:10-дигидрофенарсазина

1 г гидроокиси 10-метилфенилдигидрофенарсазина растворялся в воде и к раствору добавлялось 3 см<sup>3</sup> конц.  $\text{HNO}_3$ . Через некоторое время из раствора начал выпадать желтый мелкокристаллический осадок с т. пл.  $120$ — $124^\circ$ .

## Анализ на As:

0,2464 г вещ.: 12,03 см<sup>3</sup> 0,1 н. раств. J<sub>2</sub>.  
 C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As. Вычислено %: As 18,92.  
 Найдено %: As 18,35%.

## Анализ на N:

0,4608 г вещ.: 23,3 см<sup>3</sup> 0,1 н. раств. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As. Вычислено %: N 7,07.  
 Найдено %: N 7,08.

### 9. Восстановление нитропроизводных гидроокиси 10-R<sub>1</sub>R'-9:10-дигидрофенарсазина

а) В щелочной среде. 1 г нитропроизводного гидроокиси-10-метилфенил-9:10-дигидрофенарсазина в щелочном растворе нагревался с гидратом закис железа до кипения в течение 2—3 час. Окраска нитросоединения быстро исчезала. Из раствора после опыта были выделены бесцветные кристаллы с т. пл. 200—201°. Анализ на азот и мышьяк, а также т. пл. показали тождественность этого продукта с гидроокисью метилфенилпроизводного. Нитрогруппа отщепилась.

б) В нейтральной среде. 1 г нитропроизводного был растворен в спирте к раствору было добавлено небольшое количество железных опилок и следы FeCl<sub>3</sub>. Смесь нагревалась при размешивании в течение 1 часа. Окраска раствора быстро исчезла. Из фильтрата после выпаривания выделены кристаллы гидроокиси 10-метилфенил-9:10-дигидрофенарсазина с т. пл. 202—204°. Нитрогруппа отщепилась.

в) В кислой среде. К спиртовому раствору нитропроизводного был прибавлен 1 см<sup>3</sup> конц. HCl и небольшое количество железных опилок. Смесь нагревалась при размешивании. Из фильтрата после опыта была выделена гидроокиси 10-метилфенил-9:10-дигидрофенарсазина с т. пл. 198—200°. Нитрогруппа отщепилась.

### 10. Восстановление нитропроизводного 10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина

Восстановление нитропроизводного гидроокиси 10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина в таких же нежных условиях, как и для метилфенилсоединения, приводило к отщеплению нитрогруппы, но не к ее восстановлению.

### Выводы

1. Получены моногидроокиси и их нитросоли дигидрофенарсазинового ряда и исследованы их физические и химические свойства.

2. Нитропроизводные моногидроокисей дигидрофенарсазинового ряда очень легко отщепляют нитрогруппу при действии слабых восстановителей в нежных условиях, аналогично дигидроксипроизводным. Получить соответствующие аминоксоединения таким путем не удалось.

Поступило в Редакцию  
 4 июля 1934 г.



### III. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ТИПА БЕТАИНА

Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и С. Е. Аркина

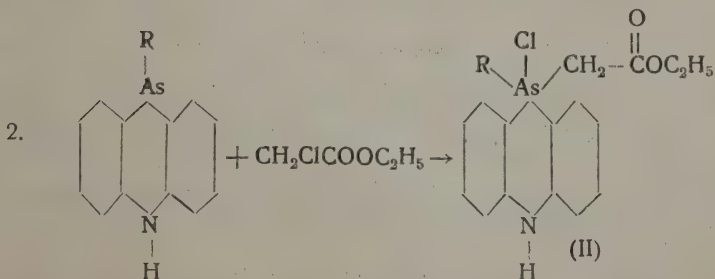
Гос. ин-т высоких давлений, Ленинград

Гидроксипроизводные дигидрофенарсазинового ряда, которые были ранее изучены и исследованы с точки зрения их химических, физических и токсикологических свойств, возбудили значительный интерес, как соединения, отличающиеся высокой токсичностью при введении под кожу, с одной стороны, а также как соединения, резко отличные по своим химическим свойствам от ранее известных производных дигидрофенарсазинового ряда. Эти соединения, как ранее указывалось, очень легко бромруются и нитруются, причем нитрогруппа, замещающая водород в одном из фенильных ядер, очень нестойка и легко выделяется при действии восстановителей.

На этих основаниях были проведены синтезы бетаиноподобных производных, которые были ранее получены Michaelis'ом<sup>2</sup> для жирноароматического ряда.

10-алкил-9:10-дигидрофенарсазин (алкил-метил-, этил-) конденсировался с хлоруксусной кислотой или с хлоруксусноэтиловым эфиром в присутствии растворителя (бензол или толуол) в отличие от работы Michaelis'a. Конденсация проводилась при нагревании на водяной бане в течение нескольких часов. Необходимо отметить, что реакция намного быстрее проходит для хлоруксусноэтилового эфира, чем для хлоруксусной кислоты (4—5 час. вместо 18—24 час.). После нагревания в течение нескольких часов выделялся кристаллический продукт.

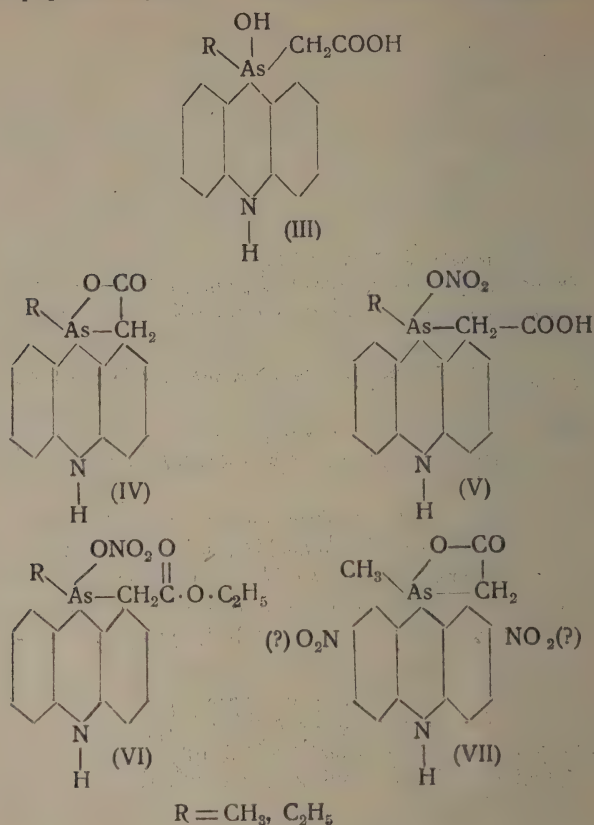
Реакция протекала по следующим уравнениям:



<sup>1</sup> Разуваев и Малиновский, Ж. Р. Х. О. 62 2173 (1931); Ж. П. Х. 6 669 (1933);  
сб. 1 и 2.

<sup>2</sup> Michaelis, Lieb. Ann. 320, 296 (1902); 321, 178 (1902).

Получающиеся хлоропроизводные (I) и (II) очень легко гидролизуются в воде и дают соответствующие гидроксипроизводные (III). При действии щелочи хлоропроизводные гидролизуются, а в дальнейшем выделяется молекула воды и образуются бетаиноподобные соединения (IV). При действии щелочи на соединение (I) происходит омыление эфирной группы и также образуется „бетаин“.



Хлоропроизводные растворимы в воде, спирте и т. п., не растворимы в эфире и бензоле. Соединения типа (III) в чистом виде не выделялись. „Бетаины“ плохо растворимы в воде и спирте, хорошо в уксусной кислоте, нерастворимы в бензоле и эфире.

При действии  $\text{AgNO}_3$  на водный раствор хлоропроизводных выделяется AgCl и образуется нитросоль соответствующих гидроксисоединений (V—VI).

Хлоропроизводное (I) очень легко нитруется в самых нежных условиях, причем выделяется динитросоединение (VII). Нитрование проводилось при охлаждении до  $0^\circ$  разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

Нитрогруппа очевидно становится в пароположение к азоту, так как с NaOH нитропроизводное дает характерную красную окраску аси-соли.

Нитрогруппа в этом случае также весьма неустойчива и легко отщепляется при нежных условиях восстановления, причем выделяется исходный „бетаин“. Амины производных не удалось получить ни восстановлением  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ни при действии металлического железа в присутствии  $\text{FeCl}_3$ . То же явление наблюдалось ранее у пентавалентных соединений типа  $10\text{-R}\cdot(\text{OH})_2$  и  $10\text{-R}\cdot\text{R}'\cdot\text{OH}\cdot 9\cdot 10\text{-дигидрофенантрадина}$ .<sup>1</sup>

Токсикологические исследования этих соединений были произведены В. Жарасиком и М. М. Лихачевым.

<sup>1</sup> Разуваев и Малиновский, Ж. П. Х. 6 669 (1933).

По сравнению с гидроокисью 10-диметил-9:10-дигидрофенарсазина введение оксильной группы, как и следовало ожидать, сильно понизило токсичность. Таким образом соединение (I) оказалось очень мало токсично (смертельная доза при подкожном введении белым мышам выше 1 мг на 1 г веса).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Реакция присоединения хлоруксусной кислоты и ее этилового эфира

1. Присоединение хлоруксусной кислоты к 10-метил-9:10-дигидрофенарсазину. 18 г 10-метил-9:10-дигидрофенарсазина и 6 г хлоруксусной кислоты растворились в 50 см<sup>3</sup> бензола и нагревались на водяной бане в течение 18—24 час. с обратным холодильником при 80—90°. При этой реакции всегда образуются сиропообразные побочные продукты зеленоватого цвета. Прокт синтеза, выпадающий в осадок в реакционном сосуде, растворялся в метиловом спирте и выделялся из раствора эфиром. Выход около 50%.

Хлоропроизводное (I) хорошо растворяется в метиловом спирте, уксусной кислоте, горячей воде, плохо растворимо в холодной воде и не растворяется в эфире, бензоле и т. п. Т. пл. 237—238°. Образует хлороплатинат с т. пл. 138—140° и оксалат с т. пл. 199°.

##### Анализ:

0,2332 г вещ.: пошло на титрование 13,37 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора J<sub>2</sub>,  
Найдено %: As 21,49

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NCIAs. Вычислено %: As 21,37.

0,4500 г вещ.: пошло на титрование 11,92 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
Найдено %: N 3,71

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NCIAs. Вычислено %: N 3,98.

0,4808 г вещ.: пошло на титрование 12,77 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора AgNO<sub>3</sub>,  
Найдено %: Cl 9,42

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NCIAs. Вычислено %: Cl 10,10.

2. Присоединение хлоруксусноэтилового эфира к 10-метил-9:10-дигидрофенарсазину. 18 г 10-метил-9:10-дигидрофенарсазина и 10 г хлоруксусноэтилового эфира растворялись в небольшом количестве бензола и нагревались на водяной бане с обратным холодильником в течение 5 час. Образовавшийся крупнокристаллический продукт (II) растворялся в метиловом спирте и выделялся из раствора путем прибавления сухого эфира. Выход около 50%. Т. пл. 198°.

##### Анализ:

0,1960 г вещ.: пошло на титрование 10,4 см<sup>3</sup> 0,1-н. раств. J<sub>2</sub>.

Найдено %: As 19,88

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NCIAs. Вычислено %: As 19,75.

3. Присоединение хлоруксусноэтилового эфира к 10-этил-9:10-дигидрофенарсазину. 15 г 10-этил-9:10-дигидрофенарсазина и 12 г хлоруксусноэтилового эфира растворялись в небольшом количестве бензола и нагревались на водяной бане с обратным холодильником в течение 5 час. Образовавшийся крупнокристаллический продукт (II) (R = этил) растворялся в метиловом спирте и выделялся из раствора эфиром. Выход 57%. Т. пл. 201—204°.

##### Анализ:

0,2506 г вещ.: пошло на титрование 12,8 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора J<sub>2</sub>,

Найдено %: As 19,14

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>NCIAs. Вычислено %: As 19,05.



## II. Получение производных типа бетайна

1. Действие щелочи на метилхлоропроизводное (I). К водному раствору соединения (I) было прибавлено теоретическое количество NaOH и смесь нагревалась на водяной бане до прекращения осадка. Бетайноподобное вещество (IV) представляет собой мелкокристаллический порошок, не растворимый в воде, слабо растворяющийся в спирте и хорошо в уксусной кислоте. Т. пл. 199—203°.

### Анализ:

0,2906 г вещ.: пошло на титрование 18,5 см<sup>3</sup> 0,1-н. раств. J<sub>2</sub>

Найдено %: As 23,86

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NAs. Вычислено %: As 23,80.

0,4278 г вещ.: пошло на титрование 11,85 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Найдено %: N 3,88

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NAs. Вычислено %: N 4,44.

2. Действие щелочи на хлоропроизводное (II). (R=CH<sub>3</sub>). К водному раствору соединения (II) было прибавлено теоретическое количество NaOH. Раствор нагревался на водяной бане в течение 40 мин. При исследовании образовавшийся мелкокристаллический осадок оказался тождественным с вышеописанным 10-метил-, бетайном 9:10-дигидрофенарсазина (IV). Т. пл. 199—203°.

### Анализ:

0,2700 г вещ.: пошло на титрование 17,0 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора J<sub>2</sub>

Найдено %: As 23,6

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NAs. Вычислено %: As 23,80.

## III. Получение нитросолей

1. Нитросоль из метилхлоропроизводного (II). Хлоросодержащий продукт (II) растворялся в горячей воде и к раствору добавлялось необходимое для отщепления хлора количество AgNO<sub>3</sub>. AgCl отфильтровывалось и после выпаривания из фильтрата выделены крупные кристаллы нитросоли. Т. пл. 170°.

### Анализ:

0,1546 г вещ.: пошло на титрование 7,8 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора J<sub>2</sub>

Найдено %: As 18,91

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>As. Вычислено %: As 18,46.

2. Нитросоль из этилхлоропроизводного (II). Была получена аналогично предыдущей. Представляет собой кристаллическое вещество, растворимое в воде, спирте и т. п. Т. пл. 170°.

### Анализ:

0,3026 г вещ.: пошло на титрование 14,3 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора J<sub>2</sub>

Найдено %: As 17,71

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>As. Вычислено %: As 17,84.

## IV. Получение нитропроизводного

1. Концентрированный водный раствор (50—100 см<sup>3</sup>) хлоропроизводного (R=метил) титровался при охлаждении до 0° путем прибавления 15 см<sup>3</sup> крепкого HNO<sub>3</sub>. Через некоторое время из раствора начали выделяться светложелтые кристаллы в форме игл. Т. пл. 163—165°. С раствором NaOH нитросоединение давало красную окраску, характерную для пара-положения нитрогруппы по отношению к NH-группе в фенильном ядре (аси-соль).

По анализу на мышьяк получившееся соединение отвечает динитропроизводному 10-метил-, бетайну 9:10-дигидрофенарсазина.

### Анализ:

0,2066 г вещ.: пошло на титрование 10,3 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора J<sub>2</sub>

Найдено %: As 18,68

C<sub>51</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>As. Вычислено %: As 18,50.

## V. Восстановление нитропроизводного

1. 6 г вышеописанного нитропроизводного было растворено в растворе NaOH на 150 см<sup>3</sup>) при нагревании. К раствору добавлен свежеприготовленный Fe (OH)<sub>2</sub> и перемешивании. Количество гидрата закиси железа было взято из расчета 2 ст. группы. После прибавления Fe (OH)<sub>2</sub> смесь нагревалась в течение 10—15 мин. После этого осадок гидрата железа был отфильтрован. Из фильтрата выделялись белые кристаллы 10-метил-„бетаина“ 9:10-дигидрофенарсазина. Нитрогруппы в данном случае не восстановились до amino, а отщепились подобно тому, как это было описано ранее для других соединений фенарсазинового ряда.

Анализ продукта восстановления:

0,2026 г вещ.: пошло на титрование 12,65 см<sup>3</sup> 0,1-н. раствора J<sub>2</sub>

Найдено %: As 23,4

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NAs. Вычислено %: As 23,8.

## Выводы

1. Получен ряд новых 5-валентных производных дигидрофенарсазинового ряда.
2. Установлено строение и свойства „бетаиноподобных“ соединений дигидрофенарсазинового ряда.
3. Выяснено, что нитрогруппа в полученных нитросоединениях не восстанавливается в amino, а отщепляется в самых нежных условиях, что подтвердило прежние наблюдения о непрочности ее связи с фенильным ядром в моногидрокси-10-R'-9:10-дигидрофенарсазине.

Поступило в Редакцию

4 июля 1934 г.

# РЕАКЦИЯ ДВОЙНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ТЯЖЕЛОГО ШПАТА В УГЛЕКИСЛЫЙ БАРИЙ<sup>1</sup>

В. Н. Ипатьев и К. Фрейтаг

Одним из нас<sup>2</sup> было замечено, что растворы хромовых солей под давлением в присутствии воздуха превращаются в хромовую кислоту (или в ее соли, если было введено основание); обратно, соли хромовой кислоты под давлением во время восстановления в соли окиси хрома, образуя при известных условиях нерастворимые стойкие, сложные комплексные соединения окиси хрома.

В. В. Ипатьев (мл.)<sup>3</sup> изучил реакцию окисления гидрата окиси хрома в щелочной среде и указал наилучшие условия превращения этого гидрата в соли хромовой кислоты.

Нами был сделан опыт окисления воздухом продажной зеленой окиси хрома, нерастворимой в кислотах, под давлением в присутствии гидрата окиси кальция (известкового молока). Во вращающуюся бомбу В. Ипатьева было положено 100 г окиси хрома, избыток гидрата окиси кальция и накачено 100 атм. воздуха. Реакция велась при 300—350° в течение 12 час. По окончании реакции вся окись хрома окислилась в кальциевую соль хромовой кислоты  $\text{CaCrO}_4$  (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

№ оп.	Колич. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ г	Колич. $\text{H}_2\text{O}$ г	Темп.	Продолж. опыта	Максим. давл. атм.	% превр. $\text{BaSO}_4$ *	Введ. в реак- цию газа
140	30	125	320° 330°	4	180	31,5	50 атм. С
142	30	125	330° 330°	4	180	51,8	50 атм. Н
145	60	250	330° 330°	5	180	93,0	50 атм. Н
146	60	250	330° 330°	5	180	85,0	50 атм. воздух
147	60	250	300°	4	60	90,5	—

Табл. 1 показывает, что под давлением происходит значительное превращение серноокислой соли в углекислую. Это превращение доходит до 93%, когда был

<sup>1</sup> Эта работа была сделана в 1931 г. в Берлине в Центр. лаборатории Bayerische Stickstoffwerke.

<sup>2</sup> V. V. Ipatieff и B. Mur om zev, Ber. 60, 1980 (1927).

<sup>3</sup> V. V. Ipatieff jun., M. N. Platonova, Ber. 65, 572 (1932).

<sup>4</sup> Процент превращения серноокислого бария на самом деле выше, так как тяжелый шпат содержал некоторые примеси.



ато двойное против эквивалентного количество соды. Введение различных газов реакцию не влияет на ход реакции; только введение углекислого газа уменьшает выход углекислого бария.

В виду того, что в большом автоклаве (2 л) происходит испарение части соды из насыщенного раствора соды, вследствие чего часть соды выкристализуется, дальнейшие опыты велись в разбавленных растворах соды. Введение избытка воды в автоклав делало излишним участие какого-либо газа в реакции.

Результаты опытов собраны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

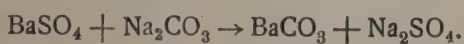
№ оп.	Колич. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ г	Колич. воды г	Темп.	Время реакции	Давл. тах атм.	% превр. $\text{BaSO}_4$
148	30	250	300°	5	70	47,0
151	30	175	320	5	90	53,3
153	30	150	300—325	4	90	57,6
155	45	250	300	3	90	80,5
157	45	175	320	3	100	87,7
159	45	150	320	4	100	86,5
160	30	125	320	4	100	50,6
162	60	309	320	4	100	91,4
164	60	500	320	4	—	97,5
166	60	750	320	4	—	97,2
168	60	1500	300	4	—	96,5

Для сравнения были также сделаны опыты действия соды на тяжелый шпат в стеклянной колбе с обратно поставленным холодильником, но без давления. Результаты собраны в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№ оп.	Колич. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ г	Колич. воды г	Продолж. опыта	Давл. атмосф.	% превр. $\text{BaSO}_4$
149	30	250	5	—	23,7
150	30	175	5	—	23,8
152	30	150	5	—	22,5
154	45	250	5	—	32,2
156	45	175	5	—	37,2
158	45	150	5	—	38,2
161	30	125	5	—	25,0
163	60	300	5	—	41,5
165	60	500	5	—	38,9
167	60	750	5	—	38,6
169	60	1500	5	—	36,8

Этот опыт показал, что даже стойкие, мало реакциспособные окислы могут давлением легко вступать в различные реакции и давать желаемые продукты. Для подтверждения такого вывода нами была изучена реакция двойного разложения сернокислого бария и соды



Эти опыты вполне подтвердили наши предположения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первые опыты были сделаны с порошкообразным тяжелым шпатом фирмы Наеп (Германия) и насыщенным при кипячении раствором соды, взятой сначала в количестве, немного превышающем эквивалентное количество. Другие опыты были сделаны почти с двойным количеством (против теории) соды. Реакция велась при  $320-330^\circ$  во вращающемся автоклаве В. Ипатьева емкостью в 2 л, куда было положено во всех опытах 58,4 г тяжелого шпата и были накачаны различные газы. Результаты опытов собраны в табл. 1.

Как видно из табл. 2 и 3, процент превращения сернокислого бария значительно более при повышенном давлении, чем при обыкновенном давлении, в всяких концентрациях соды. Разбавление раствора соды играет малую роль в степени разложения сернокислого бария, но вероятно и оно ограничивается известным пределом. 100% избыток соды дает возможность в указанных условиях почти нацело превратить сернокислый барий в углекислый.

## Выводы

1. Реакция двойного разложения сернокислого бария и соды под давлением в указанных условиях протекает почти до конца при  $320^\circ$ .
2. Для достижения 97% превращения сернокислого бария в углекислый в указанных условиях необходимо взять двойное эквивалентное количество соды.
3. Можно заключить из данных опытов, что и другие сернокислые металлы, нерастворимые в воде, могут быть превращены почти нацело в углекислые их соли.

Поступило в Редакцию

7 февраля 1935 г.

Ответственные редакторы: Д. И. Лещенко и А. Е. Фаворский.

Техн. редактор А. В. Смирнова.

Тираж 3250 + 50 отд. отт. Сдано в набор 11/IV-35 г. Подп. в печ. 5/VI-35 г. Формат бул. 72 × 105. Авторск. лист. 8. Бумажн. лист. 4 + 1 вклейка. Печатн. зн. в бум. листе 140. Заказ № 593, Ленгорлит № 16427. Выход в свет июнь 1935 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

ОПЕЧАТКА

*errata*

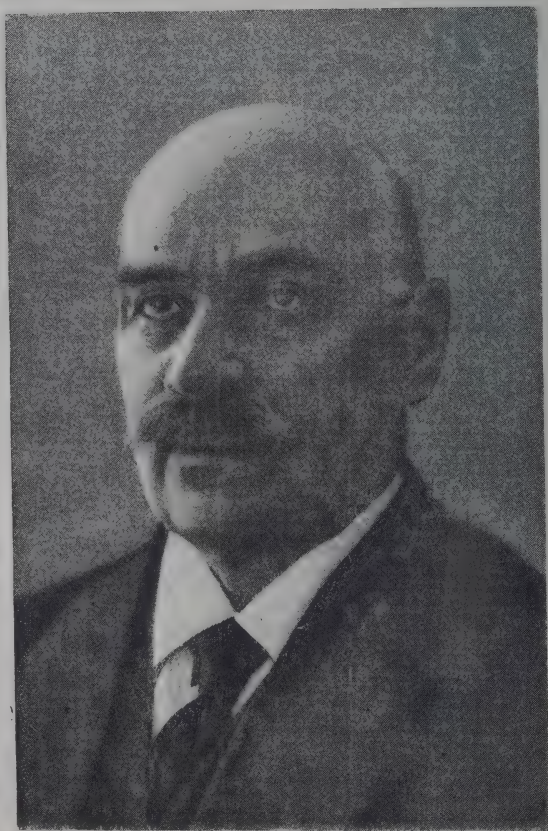
Пропущено, на 3-й стр. обложки, во французском оглавлении  
4 вып. журнала Общей Химии.

P. Raditschev. Décomposition d'échange en absence de solvant.  
Communication XXVIII.









Проф. С. Редорнаґени.



## СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ РЕФОРМАТСКИЙ

(1860—1934)

*А. П. Семенцов*

С. Н. Реформатский родился в 1860 г. в селе Борисоглебском Юрьевского уезда Костромской губернии. Отец Сергея Николаевича был священником.

Начальное образование Сергей Николаевич получил в сельской школе под руководством отца. В дальнейшем он поступил в духовное училище в Кинешме, котором пробыл с 1870 по 1874 г. По окончании духовного училища он вступил в Костромскую духовную семинарию, в которой пробыл до 1878 г. Тяжелые условия тогдашней средней духовной школы не помешали способному, бодрому юноше развиться телесно и духовно.

Семинария 70-х годов и бурса при ней — это были конечно уже не бурса Помяловского, но тем не менее мертвящая рутина и схоластика и грубые и антипедагогические приемы воспитания царили еще в этой школе.

Но для спасения от этого мертвящего влияния были уже иные пути, чем те, к которым прибегали „беглецы“ и „спасенные“ Помяловского. В семинарии Сергей Николаевич нашел несколько кружков для самообразования, причем некоторые из них вдохновлялись и руководились политическими ссыльными, высланными в Кострому.

Сергей Николаевич сделался активным участником одного из этих кружков, руководимых ссыльным Флеровским.

Через 4 года после поступления Сергей Николаевич оставил семинарию и поступил по конкурсному экзамену в Казанский университет. Хотя выбор университета и сделан был по соображениям экономического характера, — Казань была тогда самым дешевым из университетских городов, — тем не менее выбор университета будущим химиком не мог быть сделан более удачно.

Казанская химическая лаборатория, основанная Клаусом и Бутлеровым и руководимая в то время, когда в нее вступил Сергей Николаевич, А. М. Зайцевым, была одной из наиболее замечательных химических лабораторий. Значение этой лаборатории для развития химии в России английский химик Уинни справедливо, сравнивая с значением Гиссенской лаборатории Либиха для развития химии в Германии.

Студенческая жизнь Сергея Николаевича не была свободна от лишений. Он был принужден был зарабатывать средства к существованию уроками и пением в хоре. Сергей Николаевич сам рассказывал автору этих строк, как, обедая в дешевой столовой, он старался, в ожидании, пока подадут кушанье, съесть побольше хлеба с орщицей, так как эти продукты подавались в неограниченном количестве бесплатно.

Под влиянием замечательной личности А. М. Зайцева призвание молодого человека быстро определилось, и он избрал органическую химию своей специальностью.

В 1882 г. Сергей Николаевич окончил курс Естественного отделения Физико-математического факультета со званием кандидата естественных наук, причем в качестве кандидатской работы он представил экспериментальные исследования по названию „Исследование углеводорода  $C_{10}H_{18}$ “, награжденные золотой медалью.

По окончании университета Сергей Николаевич занял должность хранителя химического музея при лаборатории, а через два года был переведен на должность лаборанта при той же лаборатории. Эту должность он занимал до 1889 г. В 1888 он сдал магистерский экзамен и, получив в следующем году звание приват-доцента, начал читать курс по аналитической химии. В 1889 г. он защитил диссертацию на степень магистра химии на тему „Предельные многоатомные спирты“.

После защиты диссертации он был откомандирован за границу, причем два семестра своей заграничной командировки он работал в области органической химии у одного из крупнейших органиков того времени, В. Майера в Геттингене и Гейдельберге. Третий семестр он посвятил исследовательской работе в области тогда только еще развивавшейся, физической химии под руководством одного из творцов этой науки, В. Оствальда в Лейпциге. В результате заграничной командировки он опубликовал интересную работу о действии брома на триметил-уксусную кислоту и о скорости реакции в желатиновой среде. Кроме того во время пребывания за границей он закончил одну из важнейших своих работ: „Действие смеси цинка и монохлоруксусного эфира на кетоны и альдегиды“. Это исследование он представил в качестве докторской диссертации в Совет Варшавского университета и в 1890 г. получил степень доктора химии.

В следующем году он согласно избранию Совета Киевского университета занял кафедру органической химии в этом университете, которую занимал до 1920 (год реорганизации университета).

В 1898 г. Сергею Николаевичу было предложено принять участие в организации строящегося Киевского Политехнического института. Со свойственным ему организаторским талантом Сергей Николаевич сделал очень много для организации Химического факультета и в особенности для лаборатории этого учебного заведения. До 1907 г. он работал в Политехническом институте. В 1907 г. он отказался от работы в Политехническом институте. За год до этого в Киеве открылись Высшие женские курсы. Сергей Николаевич горячо взялся за организацию лаборатории органической химии и постановку преподавания химии в этом учебном заведении. Несмотря на большие трудности, связанные с организацией высшего учебного заведения без помощи государства, Сергей Николаевич блестяще организовал и эту лабораторию. На женских курсах Сергей Николаевич работал до самого закрытия в 1919 г. Он вел курс органической химии и заведывал лабораторией органической химии (а впоследствии количественного анализа).

После реорганизации университета Сергей Николаевич продолжает активно работать и заведывать кафедрой органической химии в ряде учебных заведений, которые были организованы на месте университета: в Институте народного образования, Химико-физико-математическом институте и, наконец, во вновь учрежденном Киевском Государственном университете.

Параллельно Сергей Николаевич работал некоторое время в Киевском Медицинском институте и Киевском Фармацевтическом техникуме. В последнем учебном заведении, где он работал с 1923 по 1926 г., Сергей Николаевич опять принужден был взяться за организацию на пустом месте лаборатории. Несмотря на возражения, он выполнил эту задачу настолько хорошо, насколько это было возможно.

Кроме педагогической работы Сергей Николаевич занимал и административные посты, хотя он не любил и избегал этой работы. Однако в тех случаях, когда он чувствовал, что это необходимо для пользы любимой им школы, он шел на эту работу со свойственным ему высоко-развитым чувством долга. Так, с 1919 по 1919 год он был деканом физико-математического факультета на высших женских курсах и затем директором этих курсов. Когда эти курсы были преобразованы в августе 1920 г. во временные педагогические курсы, Киевский Исполком



назначил Сергея Николаевича ректором этих курсов, причем в декабре того же года это назначение было подтверждено избранием коллектива курсов. В этой должности Сергей Николаевич оставался до мая 1921 г.

Общественная работа Сергея Николаевича была широка и разнообразна. В 1910 г. он был одним из деятельнейших инициаторов организации Киевского физико-химического общества. Избранный председателем этого общества, он оставался при ежегодных переизбраниях в этой должности до самого его закрытия.

Когда в конце 1933 г. по постановлению VI Менделеевского съезда было решено учредить Менделеевское химическое общество, организационный комитет предложил Сергею Николаевичу взять на себя организацию Киевского отделения. Работу эту Сергей Николаевич выполнил вполне успешно. На первом торжественном собрании общества, посвященном столетию со дня рождения Д. И. Менделеева, Сергей Николаевич выступил с интересной речью о жизни и деятельности великого химика. Однако болезнь принудила Сергея Николаевича отказаться от настойчиво предлагаемого председательства в Обществе и помешало ему принять участие в работе правления, членом которого он был избран.

Сергей Николаевич неоднократно выступал с чтением бесплатных популярных лекций по химии. Пишущий эти строки, слышавший этот курс популярных лекций в 1903 г., не может забыть до сих пор необычайно яркого впечатления, которое произвел на него этот курс. Не может быть никакого сомнения, что именно эти лекции были одной из важнейших причин, заставивших его избрать имию своей специальностью. В 1928 г. Совет народных комиссаров Украины назначил Сергея Николаевича членом Украинского Комитета химизации, а два года спустя он был назначен членом Всесоюзного комитета химизации. В работе этих комитетов Сергей Николаевич принял участие, несмотря на преклонный возраст.

После Октября очень большая работа была проведена Сергеем Николаевичем в разнообразных комиссиях по вопросу о реформе высших школ, причем чаще всего комиссии эти работали под председательством Сергея Николаевича.

За несколько лет до смерти Сергей Николаевич был привлечен Киевским сполкомом в Комитет содействия к работе над украинским каучуком. С энтузиазмом, удивительным для 70-летнего возраста, взялся Сергей Николаевич за совершенно новую область добычи каучука из растущих в Советском Союзе растений. Кроме работы в Комитете содействия он взял на себя заведывание Химическим отделом организованного в Киеве Научно-исследовательского института каучука и каучуконосов. Кроме того он председательствовал в Научном совете этого института и был редактором изданий этого института. Результатом работы в Институте каучука, кроме большой руководящей административной и литературной работы, явилась его предсмертная печатная работа,данная в печать за 3 месяца до смерти "Химическая природа советских натуральных каучуков".

Кроме этого Сергей Николаевич был Товарищем председателя Научно-технического совета Киевского губсовнархоза и Председателем химической секции научно-технического управления в Киеве.

В ознаменование научных работ Сергея Николаевича Всесоюзная академия наук избрала его в 1928 г. своим членом корреспондентом.

28 июля 1934 г. Сергей Николаевич умер от рака печени. До последнего времени, несмотря на тяжелую болезнь, сопровождаемую нестерпимыми болями, Сергей Николаевич продолжал работать. Еще в конце мая он провел уже совсем короткой, вопреки запрещению врача, сессию. В июне и июле прикованный к постели, принужденный часто прибегать к морфию из-за нестерпимых болей, Сергей Николаевич продолжал работу с дипломантами. Пишущему эту строки пришлось лицензировать дипломную работу, на которой были пометки, сделанные рукою Сергея Николаевича за две недели до смерти — 15 июля.

Необычайно требовательный к себе и другим, исключительно точный и аккуратный работник Сергей Николаевич умел всегда привлечь к себе сердца всех, с кем он работал.



Самым большим делом жизни Сергея Николаевича и самым его любимым детищем были его лаборатория и та школа химиков, которую он, подобно своему учителю А. М. Зайцеву, сумел создать. Тот, кому приходилось, — как автору этой статьи, — работать в руководимых Сергеем Николаевичем лабораториях Киевского университета и Киевских женских курсов, никогда не забудет той изумительной атмосферы науки и дружной коллективной работы, которая наблюдалась в этих лабораториях.

Вопреки существовавшим тогда правилам и законоположениям Сергей Николаевич допускал к работе в лаборатории всех, кто хотел и умел действительно наукой работать. В его лаборатории, кроме студентов Физико-математического факультета, работали студенты других факультетов и совершенно посторонние университету лица, например врачи и женщины, которым был тогда закрыт доступ в университет. Лаборатория функционировала днем и ночью круглый год, не зная никаких праздников.

Жандармский генерал Новицкий отнесся с большим подозрением к деятельности этой лаборатории и послал запрос попечителю учебного округа о лаборатории, в которой постоянно по ночам свет. Сергей Николаевич любил вспоминать об этом отношении жандармского генерала, и когда в день его 25-летнего юбилея ученики поднесли ему объемистый том в 40 печатных листов сборника работ лаборатории органической химии Киевского университета, то Сергей Николаевич, обратившись к многочисленным, приветствовавшим его делегациям, сказал, покаясь в этом: „Вот наш ответ генералу Новицкому“.

Кроме умения организовать научную работу, передать свои знания и возбудить горячую любовь к науке у своих учеников Сергей Николаевич отличался необычайной отзывчивостью и к частной жизни учеников. Нередко Сергей Николаевич хлопотал перед властями об арестованных неблагонадежных учениках, содействовал получению мест в санаториях и т. д.

Замечательной особенностью Сергея Николаевича, как руководителя научной лаборатории, было стремление дать дорогу молодым дарованиям. Как только кто-нибудь из его учеников наткнулся на какую-нибудь интересную идею, Сергей Николаевич предоставлял ему возможность в ущерб темам, интересовавшим самого Сергея Николаевича, давать темы в развитие своей идеи дипломантам, работающим в лаборатории.

Не меньшую любовь внушал к себе Сергей Николаевич и лицам, подчиненным ему по административным должностям. Технический персонал Временных педагогических курсов, на которых он был ректором, прощаясь с ним, поднес ему адрес, которым говорится: „Сплоченные общей любовью к делу составили мы одну семью во главе которой стояли Вы, такой опытный, смелый и неутомимый защитник этого дела, чуткий, сочувственно отзывчивый“.

Как лектор Сергей Николаевич отличался поразительной ясностью и сжатостью изложения. Простой, чуждый украшениям стиль его полных глубокого содержания лекций привлекал всегда обширную аудиторию. Заботясь о высоком качестве преподавания, Сергей Николаевич насыщал свои лекции таким большим количеством демонстраций, какого автору этих строк никогда и нигде не приходилось видеть.

Чтобы покончить с педагогической деятельностью Сергея Николаевича, необходимо отметить еще в высшей степени оригинальный учебник его, выдержавший 17 изданий и разошедшийся в количестве свыше 200 000 экземпляров.

Оригинальность этого учебника состоит в том, что Сергей Николаевич отшел от традиционной в больших университетских курсах классификации органических соединений по углеродному скелету. Вместо этого он принял классификацию по функциональным группам и уже внутри групп с одинаковой функцией применил классификацию по углеродному скелету.

Такой способ изложения, кроме большой экономии времени, позволяет необычайно ясно подчеркнуть изменение самой функции вещества под влиянием различий в углеродном скелете, как например разницу между алифатическими, алициклическими и ароматическими соединениями. С другой стороны эта система позволяет подчеркнуть то общее, что есть в этих разнообразных группах веществ, и их взаимные переходы.

Сергеем Николаевичем кроме мелких заметок и рецензий было опубликовано выше 50 печатных работ, список которых мы прилагаем в конце.

Перейдем к перечислению наиболее важных его работ.

Магистерская диссертация о предельных многоатомных спиртах кроме значительного литературного материала содержит большое экспериментальное исследование, в котором Сергеем Николаевичем были получены и изучены целый ряд трех-, четырех- и пятиатомных спиртов. Исходным материалом для получения этих спиртов послужили неопределенные углеводороды и спирты. Для превращения их в многоатомные спирты Сергей Николаевич воспользовался следующим методом.

На неопределенные соединения он действовал хлорноватистой кислотой. От полученных таким образом хлоргидринов он отщеплял элементы хлористого водорода действием едкой щелочи и, наконец, присоединением воды к полученным в результате действия щелочи окисям получал многоатомные спирты. При этой работе встретилось интересное осложнение. В то время, как глицерины из диметил- и диаллилкарбинолов получались гладко, точно так же как и глицерин из аллилметилпропилкарбинола, 4-атомные и 5-атомные спирты из диаллила и диаллилкарбинола не удалось получить. Вместо этого были получены их ангидриды окисного характера.

Пушибых, работавший в той же области одновременно с Сергеем Николаевичем, не заметил этого и приписывал полученным им спиртоокисям формулы соответствующих многоатомных спиртов.

Сергей Николаевич заметил эту ошибку Пушибыха, доказал, что здесь получаются не многоатомные спирты, а спиртоокисы, и делает в своей работе интересную попытку выяснить строение этих спиртоокисей.

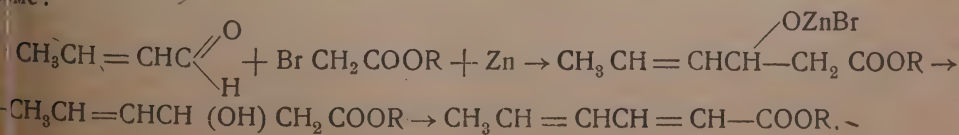
Важнейшей работой Сергея Николаевича является данный им синтез  $\beta$ -оксикислот. Первые данные этой работы составили докторскую диссертацию Сергея Николаевича. В этой работе Сергей Николаевич исследовал действие смеси хлоруксусного или иодуксусного эфира с различными альдегидами или кетонами на металлический цинк. При этом оказалось, что кетоны в этом случае дают с хорошими выходами третичные оксикислоты, в то время как альдегиды не вступают в реакцию, а частично полимеризуются или окисляются. Однако в дальнейшем Сергею Николаевичу удалось при помощи хлор- или иодоэфира на бромэфир расширить применимость этой реакции получить целый ряд самых разнообразных оксикислот, исходя из различных бромэфиров, альдегидов и кетонов. Наконец ему удалось в качестве карбонильного компонента ввести в эту реакцию и муравьиный эфир и таким образом распространить свой синтез и на двухосновные оксикислоты. Этими своими исследованиями Сергей Николаевич дал в руки химикам общий синтез  $\beta$ -оксикислот.

Когда в начале XX столетия вследствие работ Гриньяра синтезы с цинкоорганическими соединениями уступили место синтезам магниорганических соединений, метод Реформатского не потерял своего значения; как показали работы Сергея Николаевича и его учеников, магний с бромэфирами реагирует аномально, преимущественно с образованием кетоноэфиров.

Синтез оксикислот по Реформатскому находит применение и в настоящее время.

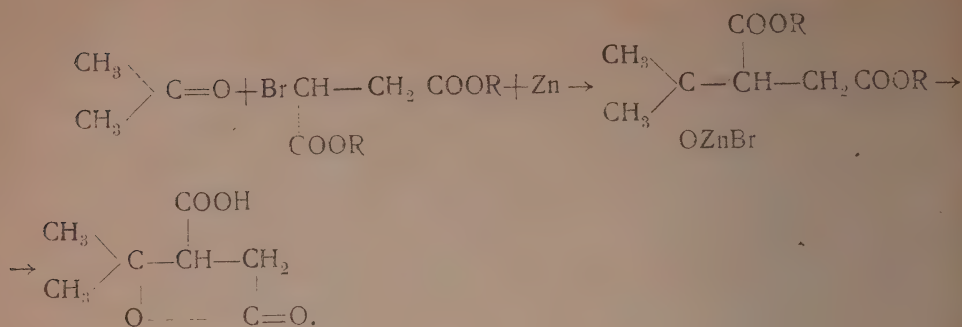
Этот синтез оказал значительные услуги в области синтетической химии; при помощи его получен целый ряд новых интересных веществ. Кроме того при помощи этого метода удалось синтезировать некоторые встречающиеся в природе вещества или ближайшие их производные, что послужило в некоторых случаях к установлению их строения.

Для примера можно упомянуть синтез сорбиновой кислоты, протекавший по схеме:



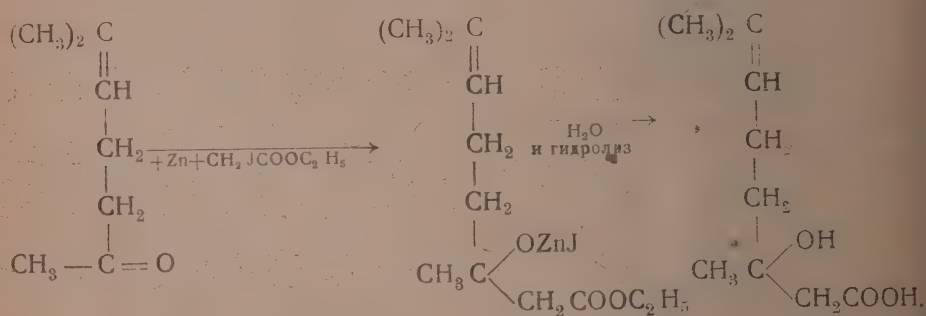


Еще большее значение имел синтез теребиновой кислоты по схеме:



Этот синтез послужил для доказательства строения этой важной кислоты являющейся продуктом распада многих терпенов, и таким образом сыграл роль в разрешении трудной задачи о строении терпенов.

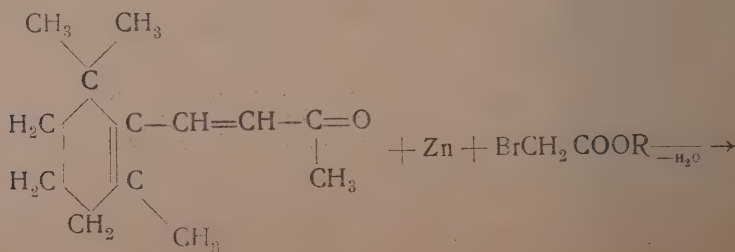
Не менее важен синтез гераниевой кислоты, полученной отщеплением воды β-оксидигераниевой кислоты. Последняя же получена синтезом Реформатского из метилгептенона, цинка и иодуксусного эфира по схеме:



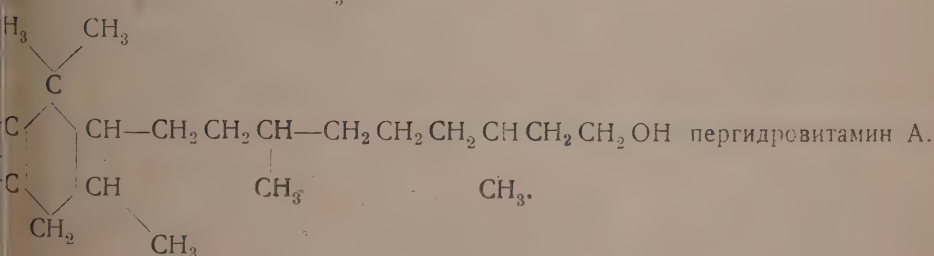
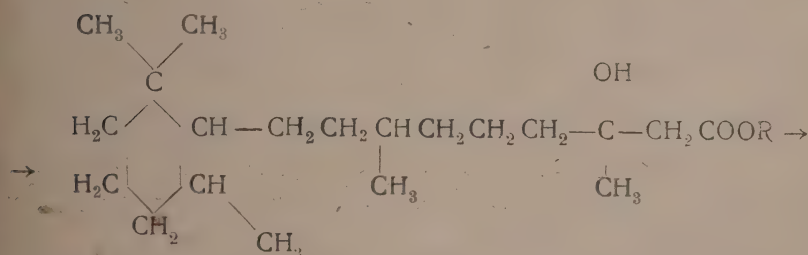
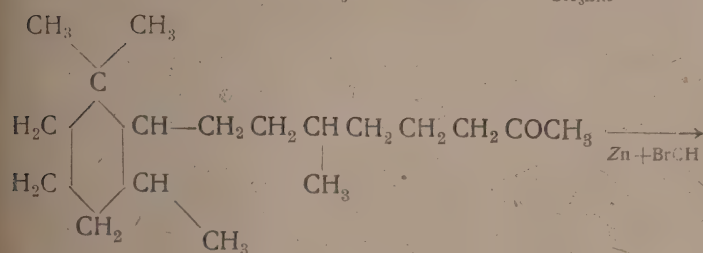
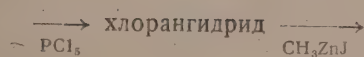
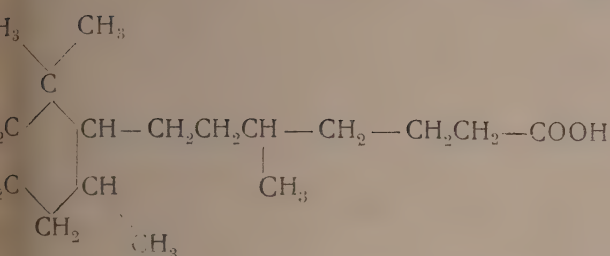
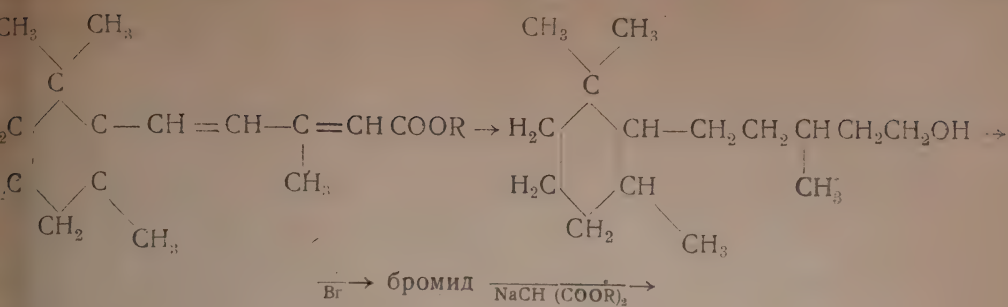
Этот синтез является важнейшим членом в ряду реакций, поведших к синтетическому получению и установлению строения алифатических терпенов (гераниола, линалоола, родинола и родинала). Если мы вспомним теперь, как тесно связаны алифатические терпены с циклическими, то увидим, что и для установления строения последних этот синтез имел существенное значение.

Наконец уже в последнее время Каррер дважды воспользовался синтезом Реформатского при получении пергидривитамина А.

Это вещество было им получено по схеме:







Отожествление его с продуктом гидрогенизации природного витамина, выделенного из рыбьего жира, послужило доказательством строения последнего.

Получив при помощи своего синтеза с применением муравьиного эфира про-полные замещенных глутаровых кислот, Сергей Николаевич воспользовался этим

синтезом для решения нескольких интересных вопросов в области стереоизомерии этих кислот.

Из других работ Сергея Николаевича интересной является одна из его ранних работ над бромированием триметилуксусной кислоты. Этой именно работой был доказан впервые тот, теперь общеизвестный факт, что при бромировании кислот подается замещению на бром водород углерода, непосредственно связанного с карбоксиллом.

Таким образом мы видим, что главной работой Сергея Николаевича было продолжение линии металлорганических синтезов, блестяще начатой в Казанской лаборатории Бутлеровым и Зайцевым и продолженной кроме Сергея Николаевича Вагнером. Эта линия не оборвалась на Сергее Николаевиче. Еще в лаборатории Киевского университета в то время, как ею руководил Сергей Николаевич, ученик его В. П. Яворский, ныне академик Украинской академии наук, остроумно сочетав условия синтеза Зайцева с условиями Гриньяра, разработал новый метод синтеза непредельных спиртов, содержащих алиловый радикал. Это введение в работу лаборатории магния дало повод ученикам Сергея Николаевича в день его тридцатилетнего юбилея поднести Сергею Николаевичу адрес в цинковой папке с магниевой лентой.

Кроме работ в области органической химии Сергей Николаевич работал еще в области очистки сточных вод сахарных заводов.

Когда пролетариат взял власть в свои руки и многие представители русской интеллигенции очутились по ту сторону баррикады, Сергей Николаевич остался здесь с нами. Ясный ум и горячая любовь к родине подсказали ему, что его место здесь на стройке социализма.

Сергей Николаевич работал до последнего времени со свойственным ему энтузиазмом и отдал на службу Советскому Союзу все свои громадные знания, организационный талант. Советская общественность оценила его деятельность; был неоднократно премирован, и когда в 1932 г. исполнилось пятидесятилетие его ученой и педагогической деятельности, то общественность настояла на торжественном чествовании этого дня. Сергей Николаевич со свойственной ему скромностью сначала отказывался от этого чествования, и вследствие этого организационная работа запоздала и оповещение об этом юбилее было сделано весьма неудовлетворительно. Несмотря на это, юбилей этот превратился во внушительную демонстрацию уважения и благодарности со стороны бывших и настоящих учеников, товарищей, сотрудников и ученых. На этот юбилей откликнулись и zahraniчные ученые Общества. Так например, Французское Химическое общество прислало телеграмму, в которой высоко оценивает деятельность Сергея Николаевича в следующих словах:

„Agréer vœux choisis pour jubilaire, éminent organicien, dont travaux honorent sa patrie et humanité“.

Высокая оценка личности и деятельности Сергея Николаевича со стороны советской общественности вполне понятна. Труд и наука являются главными рычагами при строительстве социализма. Наука и труд наполняли всю жизнь Сергея Николаевича.

#### Список печатных трудов проф. С. Н. РЕФОРМАТСКОГО.

1. Исследование углеводорода  $C_{10}H_{18}$  (кандидатская работа, удостоенная золотой медалью). Ж. Ф.-Х. О-ва, XV, 139; Journ. f. pr. Ch. 1883, 389.
2. Исследование углеводорода  $C_9H_{14}$ . Ж. XV, 518; Journ. f. pr. Ch. 30, 217.
3. Получение многоатомных спиртов. Ж. XVII, 177.
4. Новый синтез двуатомно-одноосновных кислот. Ж. XIX, 298.
5. Синтез некоторых глицеринов. Ж. XXI, 274; Journ. f. pr. Ch. 40, 396.
6. Первая окись 5-атомного спирта, Ж. XXI, 295; Journ. f. pr. Ch. 41, 54.
7. Первая окись 4-атомного спирта. Ж. XXI, 320; Journ. f. pr. Ch. 41, 278.
8. Действие цинка и монохлоруксусного эфира на кетоны. Ж. XXII, 44.
9. Действие цинка и монохлоруксусного эфира на альдегиды. Ж. XXII, 194.
10. Zur Kenntniss d. Trimethyllessigsäure. В. XXIII, 1539.

11. Über die Geschwindigkeit chem. Reaktionen in Gallerten. Z. phys. Ch. VII, 1934.
12. Об определении молекул весов. Университ. Известия за 1892 г. Киев.
13. О действии смеси цинка и эфиров галоидокислот на кетоны и альдегиды Ж.Р.Х.О. 26.
- 14 и 15. О действии смеси цинка и  $\alpha$ -бромизомасляного эфира на изомаяный альдегид. Ж. XXVII, 518, и XXVIII, 24.
16. Действие цинка и бромизомасл. эфира на ацетон. Ж. XXVII, 568.
- 17 и 18. Новый способ получения диметилглутаровой кислоты. Ж. XXVII, 597 и XXVIII, 149.
19. Zur Synthese der  $\beta$ -oxysäuren. Journ. f. pr. Ch. 54, 469.
20. Über d. Zersetz. d. Monooxysäuren. Ibid., 447.
21. Синтез триметил-этиленмолочной кислоты. Ж. XXVIII, 600.
22. Действие смеси цинка и монохлоруксусного эфира на муравьиный эфир. Синтез муравьиной кислоты. Ж. XXX, 280.
23. Получение и свойства диметил-оксиглутаровой кислоты. Ж. XXX, 453.
24. Предельные многоатомные спирты. Казань. 1889 г. Магистерская диссертация.
25. Действие смеси цинка и монохлоруксусного эфира на кетоны и альдегиды. Варшава. 1890 г. (докторская диссертация).
26. Материалы для истории химической лаборатории университета св. Владимира. Лопосовский сборник. Москва. 1901 г.
27. Метилдиметилэтиленмолочная кислота. Ж. XXXIII, 158.
28. К вопросу о действии натрия на эфиры органич. кислот. Ж. XXXIII, 235.
29. Синтез метилэтилэтиленмолочной кислоты. Ж. XXXIII, 239.
30. Синтез и свойства изопропилизобутилэтиленмолочной кислоты. Ж. XXXIII, 242.
31. Действие цинка на смесь ацетоуксусного эфира с нодистым метилом и этилом. Ж. XXXIII, 436.
32. Симм. диэтил-глутаровая кислота. Ж. XXXIV, 357.
33. О замене цинка магнием при синтезе оксикислот. Дневник XI съезда естествоиспытателей и врачей.
34. Eine neue Synthese d. Sorbinsäure B. XXXV, 3638.
35. Об изосадициловой кислоте и изофеноле. Протокол Киевского Общества Естествоиспытателей 1902 г. 28 октября.
36. К вопросу об очистке сточных вод применительно к сахарным заводам. Вестник сахарной промышленности 1902 г.
37. Действие фенилгидразина на формилфенилгидразин. Ж. XXXIV, 977.
38. К вопросу о стереоизомерии диэтилглутаровых кислот. Записки Киевского Общества естествоиспытателей за 1903 г.
- 39 и 40. К вопросу о способности групп метоксильной и этоксильной к замещению радикалы. Ж. за 1905 г. и ответ Чичибабину.
41. О действии магния на эфиры бромокислот и на смесь этих эфиров с альдегидами.
42. О химической природе белков. Речь на заседании Физико-медицинского О-ва 3 мая 1907 г. Университетские Известия.
43. Научные труды проф. М. И. Коновалова. Известия Киевского Политехнич. инсти-тута за 1907 год.
44. Действие цинка на смесь бромпропионового эфира и пинаколиина.
45. Таблицы качественного химического анализа (совместно с Я. Михайленко). Киев. 1909.
46. Введение в химический анализ и таблицы качественно-химического анализа (совместно с Я. Михайленко). Вышло два издания: в 1904 и 1907 г.
47. Начальный курс органической химии. Последнее 17-е издание вышло в 1930 г. Москва.
48. Ученая деятельность проф. А. М. Зайцева. Ж. за 1911 г.
49. Памяти проф. Фиттига. Универ. Известия за 1910 г. Киев.
50. К действию брома на триметил-уксусную кислоту. Сборник работ лаборатории органической химии. Университет св. Владимира за 1907 г. Стр. 37.
51. Элементарные сведения по химии. Киев. 3-е изд. 1929 г.
52. Николай Андреевич Бунге. Жизнь и труды. Ж. 48, 373.
53. Über Undekadien und Hexadekadien. B. XXXIV, 1885.
54. О химической природе советских каучуков. Ж. Прикл. хим. VII, 950.



## ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА РОДАНИСТОГО КАЛИЯ

Е. Н. Таран

Лаборатория Н.-Мальцевского химического завода сложных эфиров и органических кислот

Об устойчивости большинства титрованных растворов (в особенности  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) существует достаточная литература, и этот вопрос во многих случаях можно считать выясненным. В противоположность этому, данных об устойчивости одного из главных реактивов метода осаждения — раствора роданистого калия (или аммония) совсем не имеется. Просматривая всю имеющуюся у нас литературу, я нигде не встретил по этому поводу даже каких-либо указаний. Поэтому, в виду важности вопроса, мною были предприняты исследования, законченная часть которых и служит предметом настоящей статьи.

В настоящей работе приводятся данные об изменении титрованного раствора  $\text{KCNS}$  в течение 8 месяцев его хранения в различных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов был взят примерно 0,1 н. раствор  $\text{KCNS}$ , приготовленный из химически-чистого препарата ГЛС. Титр устанавливался по 0,1 н.  $\text{AgNO}_3$  методом Фольгарда (Volhard). Этот раствор  $\text{AgNO}_3$  затем сохранялся в темноте, и по нему контролировалось изменение титра  $\text{KCNS}$ ; насколько мне удалось установить определением весовым методом (осаждение  $\text{Ag}$  в виде  $\text{AgCl}$ ), титр контрольного раствора  $\text{AgNO}_3$  за это время совершенно не изменился. После определения титра раствора  $\text{KCNS}$  был разлит в отдельные склянки, которые хранились в различных условиях.

Нам желательно было выяснить: 1) изменяется ли титр  $\text{KCNS}$  при хранении, и характер изменения; 2) зависимость изменения от продолжительности хранения; 3) влияние воздуха; 4) влияние света и 5) причины изменения. Исходя из этого, отдельные склянки с раствором  $\text{KCNS}$  были поставлены в следующих различных условиях: 1) без доступа воздуха в темноте; 2) без доступа воздуха на рассеянном свете; 3) с доступом воздуха на рассеянном свете; 4) без доступа воздуха на солнечном свете.

Склянки были поставлены в мае 1933 г., а затем определен титр после хранения первый раз в августе и второй — в декабре этого же года, т. е. через 4 и 8 месяцев от начала стояния. Полученные данные привожу в табл. 1.

На основании полученных данных можно сделать нижеследующие заключения.

## 1. Изменение титра и его характер

Проведенные опыты показывают, что титр  $\text{KCNS}$  сильно изменился во всех условиях его хранения. Величина изменения колеблется от 0,78 до 2,60%, в зависимости от этих условий. Также совершенно определенно видно, что изменение титра идет в сторону его увеличения.

ТАБЛИЦА 1

№ пробы	Условия хранения	Первоначально шло KCNS в см³	Через 4 месяца				Через 8 месяцев			Изменение титра за перз. полови- ну хранения в ‰	Примечания
			идет KCNS (в см³)	разница от первоначаль- ного (в см³)	изменение титра в ‰	идет KCNS (в см³)	разница от первоначаль- ного (в см³)	изменение титра в ‰			
1	Без доступа воз- духа в темноте .	26,01	25,97	0,04	0,15	25,81	0,20	0,78	0,63	Грибов очень мало, почти не заметно	
2	Без доступа воз- духа на рассеян- ном свете . . . .	26,01	25,76	0,25	0,97	25,53	0,48	1,88	0,91	Грибы есть	
3	С доступом воз- духа на рассеян- ном свете . . . .	26,01	25,72	0,29	1,13	25,35	0,66	2,60	1,47	Грибов срав- нительно мно- го, больше чем в № 2	
4	Без доступа воз- духа на солнеч- ном свете . . . .	26,01	25,97	0,04	0,15	25,73	0,28	1,09	0,94	Как и в № 1, грибов почти нет.	

SEE  
ERRATA  
PAGE

## Зависимость изменения от продолжительности хранения

Из таблицы видно, что титр раствора KCNS постепенно изменялся за все время его хранения, в каких бы условиях это последнее ни производилось. Кроме того, за вторые 4 месяца хранения раствор изменился заметно сильнее, чем за первые, 63—1,47—0,94‰ против 0,15—1,13—0,15‰. Значит, с течением времени раствор KCNS начинает разлагаться быстрее, т. е. изменение за каждый последующий отрезок времени больше, чем за равный ему предшествующий. В этом случае KCNS отличается от  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , растворы которых сильно изменяются лишь в первое время хранения, оставаясь затем в подходящих условиях почти неизменными.

## 3. Влияние воздуха

ТАБЛИЦА 2

Условия хранения	Изменение титра за 8 месяцев
1. С доступом воздуха	2,60‰
2. Без доступа воздуха	1,88‰

В табл. 2 сопоставлены данные опытов хранения раствора KCNS с доступом воздуха и без доступа (остальные условия одинаковы). Как видно, в присутствии воздуха титр раствора изменился гораздо сильнее, воздух содействует быстрейшему разложению раствора, и поэтому последний следует сохранять хорошо закрытым. Однако по видимому здесь воздух не играет роли химического реагента, а скорее является благоприятствующим фактором для развития микроорганизмов, производящих изменение раствора. Последние, значит, не являются анаэробными.

## 4. Влияние света.

Свет часто влияет на устойчивость различных титрованных растворов, ускоряя, например разложение  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и др. Наши опыты (табл. 3) показывают, что в отношении KCNS свет не является индифферентным.

ТАБЛИЦА 3

Условия хранения	Изменение титра за 8 месяцев
1. В темноте	0,78%
2. На солнечном свете	1,09%
3. На рассеянном свете	1,88%

Из таблички видно, что всего сильнее титр изменился на рассеянном свете, гораздо менее на солнечном и еще менее в темноте, хотя разница между двумя последними не большая. Таким образом раствор следует хранить в абсолютной темноте (чтобы не получился „рассеянный“ свет) или уж на свете солнечном. Из этого по моему мнению свет является лишь известным условием для жизнедеятельности микроорганизмов, непосредственно изменяющих раствор. Это видно и по различному количеству грибов, развившихся при том или другом освещении.

### 5. Причины изменения титра.

Как уже указано, автор считает, что причина изменения раствора KCNS заключается в действии на него микроорганизмов. Что микроорганизмы могут появляться и развиваться в 0,1 н. KCNS, было видно в моих опытах невооруженным глазом: эти микроорганизмы имеют вид грибов; ближе их исследование не производилось. Из таблицы 1 можно определенно заключить о том, что изменение раствора находится в прямой зависимости от того, насколько сильно в нем развились микроорганизмы. Особенно сильно они развиваются при некоторых условиях. Так например, рассеянный свет и присутствие воздуха оказываются для этого благоприятными, в этом случае грибов развивается наибольшее количество, и раствор оказывает наиболее изменившимся.

В стерилизованном текучим водяным паром растворе, который сохранялся хорошо закрытым, в продолжение целого года грибов не появлялось.

### Выводы

1. Титр раствора KCNS при хранении значительно изменяется в сторону увеличения, причем с течением времени это изменение ускоряется.

2. Раствор изменяется различно в разных условиях хранения; свет и воздух при этом не являются индифферентными. Раствор изменяется сильнее, если он соприкасается с доступом воздуха; кроме того, всего сильнее он изменяется на рассеянном свете, гораздо менее на солнечном и еще менее в темноте.

3. Изменение титра KCNS по видимому является результатом жизнедеятельности микроорганизмов. Свет и присутствие воздуха являются факторами, влияющими на эту жизнедеятельность.

Поступило в Редакцию  
17 января 1934 г.



## К ХИМИИ ТИТАНА

## ХЛОРИРОВАНИЕ ДВУОКИСИ ТИТАНА

А. В. Памфилов, А. С. Худяков и Е. Г. Штандель

Лакокрасочная лаборатория Ивановского Хим.-техн. ин-та

Метод хлорирования получает в металлургической практике все большее признание. В частности он может представить интерес и для выделения титана из руд ила, например, ильменита, тем более, что хлорид титана представляет более удобный исходный продукт для получения других его соединений, чем обычный в данное время сульфат. Среди работ, поставленных нашей лабораторией в области химии титана, нами изучается и хлорирование его природных соединений. В данной заметке мы касаемся хлорирования искусственной двуокиси, так как этот процесс имеет самостоятельный интерес, а имеющаяся литература, преимущественно довольно старая, дает только самые общие препаративные указания.

## Методика работы

Хлорирование проводилось в фарфоровой трубке с пробками из стеклянной в трубочатой нихромовой печи, в большинстве опытов ставившейся вертикально. Температура измерялась никель-нихромовой термопарой. Перед печью включались две системы осушительных склянок: обычно две склянки Тищенко с концентрированной серной кислотой и две с гранулированным хлористым кальцием. Одна серия склянок служила для осушки воздуха, которым сушилась вся система перед хлорированием, другая — для осушения хлора, пропускавшегося в течение опыта. Хлор подавался из градуированного газометра. Продукты хлорирования поступали в холодильник Либиха. Конденсирующийся хлорид титана стекал в небольшую колбу Вюрца. Водная трубка колбы соединялась или прямо с вытяжкой, или с установкой для анализа отходящих газов.

Хлорирование проводилось обычно следующим образом: трубка загружалась определенным количеством материала, разогревалась до нужной температуры и осушалась током воздуха. По исчезновении последних следов влаги начиналось пропускание хлора. Материал для хлорирования представлял собой обычно смесь двуокиси титана с прокаленным березовым углем и небольшими количествами технической двуокиси марганца. Обычно загружалась порция, содержащая 20 г двуокиси титана, 2 г угля и 0,02 г двуокиси марганца в качестве катализатора. Для сравнения проведена серия опытов без катализатора. Остаток после хлорирования выжигался, таким образом определялось количество двуокиси титана, не вошедшее в реакцию.

Большинство опытов поставлено с двуокисью титана Кальбаума, содержавшей около 1% воды и следы железа. Несколько опытов проведены с двуокисью титана, полученной с завода „Лакокраска“ № 1 в Ярославле, содержащей около 90% двуокиси титана и 5—6% воды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## 1. Хлорирование с катализатором

Серия опытов проведена для определения оптимальной температуры хлорирования. Хлорированию подвергалась смесь 20 г двуокиси титана, 10 г прокаленного

ТАБЛИЦА 1

Степень использования двуокиси титана и хлора в зависимости от температуры

№ оп.	Темп.	Остаток окси- ти- тана г	Прохлори- ровано TiO <sub>2</sub> в %	Используй- вано хлора в %
1	350°	10,12	49,4	46,2
2	380°	6,78	66,1	61,3
3	400°	6,00	70,0	65,1
4	420°	5,95	70,3	65,6
5	450°	6,60	67,0	62,2
6	520°	8,00	60,0	55,9
7	650°	12,00	40,0	37,3

березового угля и 0,02 г двуокиси марганца. Продолжительность хлорирования 4 часа. Скорость пропускания 3 л в час. Смесь загружалась или в порошок, или брикетировалась водой или маслом в небольшие брикеты, которые затем просушивались или прокаливались.

Таким образом (табл. 1 и рис. 1) оптимальной температурой хлорирования в данных условиях является интервал температур между 400° и 420°. Эта температура по видимому является оптимальной также и в отношении степени использования хлора. Поэтому была поставлена следующая серия опытов, которая дала характеристику процесса хлорирования по времени. Опыты проводились так же, как и предыдущие, при одной и той же температуре окисления 410°. Считая, что скорость тока хлора 3 л в час несколько велика, мы с целью повышения использования хлора проводили хлорирование при скорости пропускания хлора 2 л в час.

Таким образом выход хлористого титана по времени повышается, достигая при 9,5 часах практически до конечного значения, в то время как процент использования хлора неуклонно падает (табл. 2 и рис. 2).

## 2. Хлорирование без катализатора

С целью выявления роли катализатора поставлено несколько опытов хлорирования без двуокиси марганца в таких же условиях, как и предыдущие.

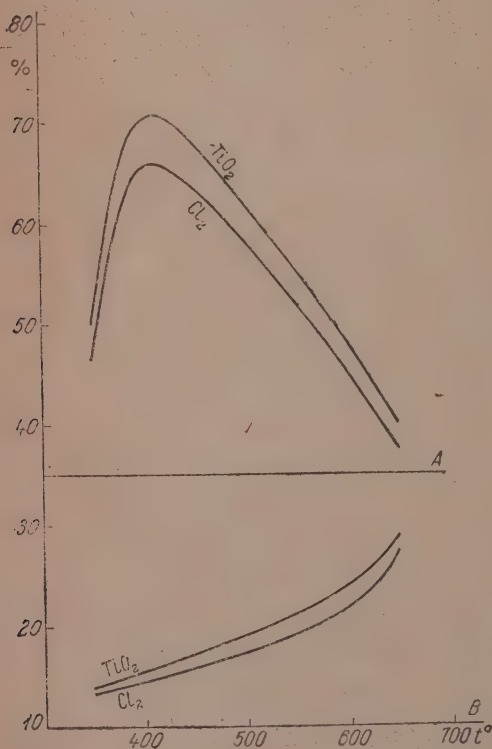


Рис. 1. Процент использования TiO<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> в зависимости от температуры; А — с катализатором; В — без катализатора.

Табл. 3 показывает рост выхода хлорида и степени использования хлора повышением температуры (см. также рис. 1). Очевидно, что в этом случае оптимальная температура лежит значительно выше, чем при хлорировании с катализатором.<sup>1</sup>

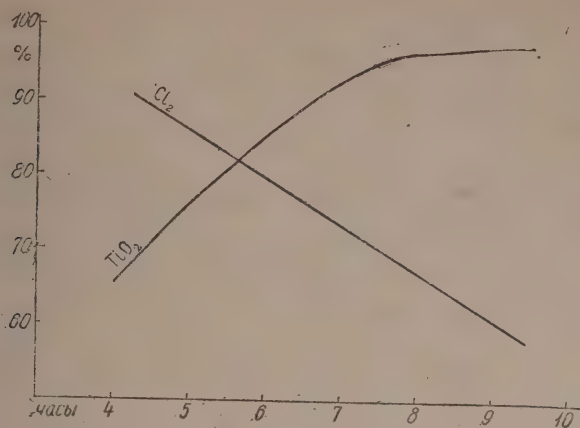


Рис. 2. Процент использования  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cl}_2$  по времени.

ТАБЛИЦА 2

Степень использования двуокиси титана и хлора в зависимости от времени

№ оп.	Время в час.	Остаток оксида ти- тана г	% хлори- рования оксида титана	% исполь- зования хлора
1	4	7,0	65,0	90,8
2	5	4,8	76,0	84,4
3	6	3,4	83,0	79,1
4	7	1,46	91,8	73,3
5	8	0,6	97,0	68,0
6	9,5	0,4	98,0	57,9

### 3. Состав отходящих газов

Для характеристики состава отходящих газов была применена установка по схеме Зальского.<sup>2</sup> Двуокись углерода поглощалась в колонке с натронной известью. Остаточный водород и хлор поглощались во включенных последовательно U-образных трубках с металлическими цинком и сурьмой. Фосген поглощался в трубках Петри с пятипроцентным спиртовым раствором едкого калия. Он определялся затем по приросту и по количеству образовавшегося хлорида. Эта установка работает удовлетворительно, если не считать ее забивания при больших количествах образующихся продуктов. Хлор поглощается нацело. Количество получающегося хлористого водорода

<sup>1</sup> На понижение температуры хлорирования катализатором указывает германский патент Bess'a № 334248 (1921).

<sup>2</sup> E. Biesalski, Chem. Fabr. (1934) 47, 149.



ТАБЛИЦА 3  
Хлорирование без катализатора

№ оп.	Темп.	Остаток окси титана г	Прореаги- ровало TiO <sub>2</sub> в %	Использовано хлора на обра- зование TiO <sub>2</sub> в %
1	350°	17,2	14	13,3
2	450°	16,6	17	16,0
3	550°	15,8	20,9	18,9
4	650°	14,2	29	27,1

невелико, если уголь достаточно прокален. Обращает на себя внимание относительно большое количество образующегося фосгена. Так например, в одном из опытов при 400° на 25 г хлорида титана получено около 5 г фосгена (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 4  
Примерный анализ отходящих газов. Пропущено хлора 9 л—28,5 г

	Получено по привесу	Соответственный расход хлора
Хлорида титана . . . . .	25 г	18,6 г
Фосгена . . . . .	4,96 "	3,6 "
Хлористого водорода . . . . .	0,1 "	0,1 "
Проскок хлора . . . . .	0,9 "	0,9 "

Дефицит хлора около 5 г, т. е. около 2 л, с одной стороны, распределился в аппаратуре, которая после опыта не продувалась, с другой — пошел на образование хлорида титана, осевшего в других частях системы.

Таким образом, фосген можно считать вторым продуктом реакции.

#### Выводы

1. Прослежен процесс хлорирования двуокиси титана в зависимости от температуры.

2. Показано влияние двуокиси марганца как катализатора.

3. Констатировано образование значительных количеств фосгена.

Поступило в Редакцию

3 августа 1934 г.

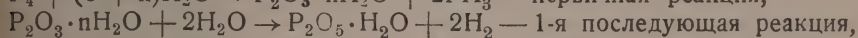
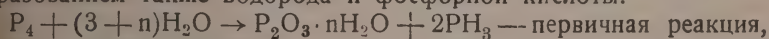
# ОКИСЛЕНИЕ ФОСФОРА ВОДОЙ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧИ

## ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

В. Н. Ипатъев и П. В. Усачев

Гос. инст. высоких давлений, Ленинград

Одним из нас<sup>1</sup> было установлено, что фосфор с водой при высоком давлении и температуре дает фосфорную кислоту и водород, причем промежуточными продуктами реакции являются фосфористая кислота и фосфористый водород. Оба промежуточные продукты реагируют с водой при высоком давлении и температуре с образованием также водорода и фосфорной кислоты:



В настоящей работе было изучено окисление фосфора водой под давлением в присутствии щелочи. В результате были выработаны условия, когда можно получить только одну соль фосфористой кислоты.

Дюлонг показал еще в 1816 г., что при кипячении фосфора с водным раствором щелочи образуется фосфорноватистая кислота и фосфористый водород. реакция протекает крайне медленно и необходимо употребить несколько сугов того, чтобы растворился весь фосфор. Томсен<sup>2</sup> улучшил способ получения фосфорноватистой кислоты, используя для этой цели гидрат окиси бария.

Было интересно изучить реакцию щелочи на фосфор при более высоких температурах и давлениях.

Реакция окисления фосфора под давлением при 100° также протекает очень медленно и ограничивается образованием соли фосфорноватистой кислоты. При — 300° реакция протекает очень быстро иногда в течение нескольких минут, чем в результате получается фосфористая кислота, а иногда окисление идет до образования фосфорной кислоты. Было также замечено, что количество взятой щелочи имеет большое значение на выход фосфористой кислоты, и при известных условиях можно получить только одну соль фосфористой кислоты.

Оказалось, что фосфористая кислота в виде двуметаллической натриевой соли получается при кратковременном нагревании не выше 300° фосфора (около 1 часа) 0% раствором щелочи, рассчитанной на образование двуметаллической соли. При более высокой температуре и менее концентрированной щелочи получается фосфорная кислота, причем реакция сильно катализируется щелочью.

Далее удалось показать, что в присутствии щелочи реакция окисления идет до фосфорноватистую кислоту.

<sup>1</sup> W. N. Ipatieff u. C. Freitag, Z. anorg. Ch. 215, 388 (1933).

<sup>2</sup> Tomsen, Ber. 7, 934 (1874).

## Метод исследования

Опыты производились в аппарате высокого давления с серебряной трубкой внутри, как это было описано ранее.<sup>1</sup> Определение фосфористого водорода производилось или объемным или весовым путем (при малом его содержании) с помощью азотнокислого серебра. Анализ кислот фосфора определялся по способу Wingler'a.<sup>2</sup> Только окисление бромом нами было удлинено до несколько часов, вместо рекомендуемых автором десяти минут.<sup>3</sup>

## Обсуждение опытов

Для того чтобы видеть влияние концентрации щелочи, были произведены опыты, собранные в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ оп.	Колич. фосфора в г	NaOH		Колич. NaOH расч. на соль в эквив.	Темпер. <sup>4</sup>	Время нагр. час	Получено фосфора в виде в % <sup>5</sup>				Колич. не вошедшее в реакцию
		г	концентрац.				PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
6	60	79	н.	1—O	175—298°	9,5	0,07	—	—	90,1	—
					298	1,0					
5	4,32	11,26	н.	2X	170—300	8,5	0,04	—	19,92	73,16	—
					295—300	2,0					
8	3,04	11,85	н.	3X	195—296	10	0,25	—	57,5	40,0	—
					296	1,5					
32	7,05	8,75	н.	1—O	225	2	8,08	7,0	48,22	—	32,7
35	12,63	16,6	4 н.	1—O	225	2	13,45	4,4	46,9	—	36,2
36	12,20	15,15	9 н.	1—O	230	2	15,56	—	47,1	—	38,2
46	12,6	32,15	9,75 н.	2X	230	0,5	21,0	—	76,7	—	—
48	12,05	31,1	9,75 н.	2X	185	2,25	20,75	—	75,97	—	—
31	3,2	12,4	н.	3X	223	2	10,94	—	84,4	—	—
33	20,45	40,4	4 н.	3X	225	1,5	18,75	—	78,5	—	—

Сравнивая данные оп. 5, 6, 8, мы видим, что при одинаковой концентрации щелочи и почти одинаковых температурах и времени нагревания количество образовавшейся фосфористой кислоты неодинаково. При температуре реакции 225° получается всегда фосфористая кислота, хотя концентрация щелочи менялась. В оп. 35 и 36 характерно то, что при употреблении фосфора в количестве, отвечающем образованию одномолекулярной соли, фосфор окисляется только на 50% при 225°; здесь также получается фосфорноватистая кислота. В оп. 46—33 при 225° щелочь была взята из расчета на образование дву- и трехмолекулярной соли, фосфор окислился весь в фосфористую кислоту и анализ показал, что во всех случаях получилась двумолекулярная соль.

Эти опыты объясняют влияние щелочи на течение реакции. Когда берется достаточное количество щелочи для образования только одномолекулярной соли

<sup>1</sup> Ipatieff u. Freitag, Ibid.

<sup>2</sup> Wingler, Z. anal. Ch. **62**, 335 (1925).

<sup>3</sup> Необходимо заметить, что успех анализа кислоты по указанному методу много зависит от правильного замеченного перехода окраски индикаторов в начале и конце титрования при основном титровании. Это отчасти удается, если предварительно в соответствующих концентрациях установить переходы, титруя заведомо известные растворы фосфорнокислых солей. В сомнительных случаях окисление бромом проверялось титрованием при помощи марганцово-калиевой соли.

<sup>4</sup> Вторая строчка указывает температуру и время высшего нагрева.

<sup>5</sup> Полного баланса не получается, так как часть фосфора теряется, соединившись с другим окислителем.



реакция прекращается тогда, когда окислилась только половина фосфора для образования двуметаллической соли; излишний фосфор остается в виде красной оксидации и при 225° даже не окисляется.

Помимо указанного фактора на реакцию окисления фосфора оказывает большое влияние температура. 230° при наличии двойного количества щелочи можно считать оптимальной для скорости реакции (около 46), причем в этих условиях не происходит образования фосфорной кислоты. Необходимо заметить, что более глубокое окисление вызывается не одним только повышением температуры, но и длительностью нагревания, хотя бы и при низкой температуре 200°. Однако повышение температуры дает гораздо больший выход фосфорной кислоты, чем увеличение времени нагревания при более низкой температуре. Образование фосфорной кислоты происходит главным образом за счет окисления фосфористого водорода, и это окисление совершается крайне медленно при 230° и очень быстро при 300°.

Опыты, собранные в табл. 2, дают понятие о характере более глубокого окиснения фосфора, происходящего при 300°.

ТАБЛИЦА 2

№ оп.	Колич. фосфор. в г	Количество NaOH			Темпер.	Время нагрев. час	Получено фосфора в виде в %		
		в г	кон-центр.	расчет на соль			PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
21	10,6	27,5	4	2—х	205—218	24	4,24	79,86	9,18
20	10,64	27,5	4	2	199—208	48	0,4	85,05	10,25
19	10,51	26,51	4	2	250—300	50	0,5	—	96,0
24	12,32	32,0	9	2	225—311	8	0,4	7,5	89,0
27	10,95	42,4	4	3—х	251—310	10	0,1	39,33	56,43

Избыток щелочи, как видно из оп. 24 и 27, задерживает окисление фосфористой кислоты (сравни те же оп. 6, 5, 8 в табл. 1).

Поэтому для успешного окисления фосфора до фосфорной кислоты необходимо избегать избытка щелочи. Но необходимо при этом заметить, что недостаток щелочи отражается на количестве прореагировавшего фосфора и для полного окисления необходимо поднимать температуру выше 300°. Эти положения были подтверждены дополнительными опытами.

### Образование фосфорноватистой кислоты

Оп. 32 и 35 табл. 1 указывают, что наряду с фосфористой кислотой получается фосфорноватистая кислота. На основании этих данных можно было предполагать, что фосфорноватистая кислота образуется при температурах не выше 225° в отсутствии свободной щелочи. На основании этих предположений были поставлены дополнительные опыты, где щелочь была взята с расчетом на моносоль.

ТАБЛИЦА 3

Колич. фосфора в г	Количество NaOH			Темпер.	Время час	Фосфор в виде			Непрореагир. фосфор
	г	кон-центр.	расчет на соль			PH <sub>3</sub> %	PH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> %	PH <sub>3</sub> O <sub>3</sub> %	
7,12	9,2	н.	1—0	223	2	6,0	9,5	58,9	Есть
4,82	6,2	0,5 н.	1—0	225	2	5,0	4,0	51,8	.

Фосфорной кислоты совсем не образуется, а фосфорноватистая кислота получается в количестве, не превышающем 9—10% взятого фосфора. Увеличить выход фосфорноватистой кислоты не удалось, несмотря на целый ряд вариаций условий в отношении нагревания, концентрации и количества взятой в реакцию щелочи.

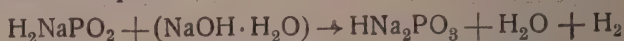
С целью изучить влияние концентрации щелочи на окисляемость фосфорноватистой кислоты были сделаны опыты, помещенные в табл. 4. Во всех опытах было взято по 20 см<sup>3</sup> фосфорноватистой кислоты (приблизительно 50% концентрации фосфора находилось в нем 4,47 г).

ТАБЛИЦА 4

№ оп.	NaOH		Темп.	Время час	Фосфор в виде в %			
	см <sup>3</sup>	концентр.			PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
79	25	9,75 н.	170°	3,5	—	99,0	—	—
80	25	9,75 "	193—208	1,75	—	100,0	—	—
83	25	9,75 "	260—275	1,75	—	9,0	—	90,5
84	25	9,75 "	260—300	2,0	—	следы	—	98,5
81	25	1 "	160	0,50	—	—	99,5	—
89	50	9,75 "	170	0,15	—	—	99,0	—

Оп. 79 и 80 показывают, что натриевая соль фосфорноватистой кислоты отличается стойкостью и не подвергается окислению при 200°; выше 250° происходит ее окисление сразу в фосфорную кислоту (оп. 83 и 84). Но в виду кислой среды в окончательном продукте остается некоторое количество неизменной фосфорноватистой кислоты и даже при 300° можно открыть ее следы.

Совсем другая картина получается, если соль фосфорноватистой кислоты нагревается в щелочной среде. Если на моль кислоты прибавить два моля щелочи, то как видно из оп. 81 и 89, фосфорноватистая кислота в течение нескольких минут окисляется нацело, но теперь уже в фосфористую кислоту. Окисление идет так быстро, что по достижении 160° можно видеть движение стрелки манометра вследствие выделения водорода



Окисление соли фосфорноватистой кислоты происходит без выделения фосфористой водорода.<sup>1</sup>

Эти опыты с окислением соли фосфорноватистой кислоты в присутствии щелочи вполне объясняют ее отсутствие при реакции непосредственного окисления фосфора, если щелочь была взята в количестве, необходимом для образования диметаллической соли, так как она при низкой температуре окислится в соль фосфористой кислоты.

#### Выводы

1. Окисление фосфора под давлением в присутствии щелочи дает различные продукты окисления в зависимости от количества взятой щелочи и температуры.

2. В присутствии щелочи, взятой в количестве для образования диметаллической соли фосфористой кислоты, получается при температурах не выше 250° только фосфористая кислота. При температурах выше 250° получается и фосфорноватистая кислота.

<sup>1</sup> Пропускание большого количества газа после реакции окисления через раствор азотнокислого серебра не вызывало никакого изменения в растворе этой соли, между тем эта проба открывает следы фосфористого водорода.

3. В присутствии щелочи, взятой в количестве для образования одномолекулярной соли, получается при температуре не выше  $225^{\circ}$  смесь фосфорноватистой фосфористой кислот, причем первой кислоты образуется не более 9—10% от взятого фосфора.

4. Окисление соли фосфорноватистой кислоты можно довести нацело до фосфористой или до фосфорной в зависимости от количества взятой щелочи и температуры.

5. При окислении соли фосфорноватистой кислоты не выделяется фосфористого водорода.

Поступило в Редакцию

7 февраля 1935 г.



## МЕХАНИЗМ ОБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

П. К. Мигаль

Лаборатория физической химии Института химии при Харьковском университете

В предыдущей работе<sup>1</sup> мы изучали теплоты адсорбции паров органических веществ из тока воздуха на необезгаженном активном угле, т. е. определяли тепловой эффект, имеющий место при обменной адсорбции газ — пар.

Целью настоящей статьи является описание механизма обменной адсорбции газов и паров.

Для уяснения ниже излагаемого нами механизма представим себе безвоздушный ящик (рис. 1), в котором помещено три сосуда, один с веществом А (адсорбат) и два других с веществами В и С (адсорбенты), приче

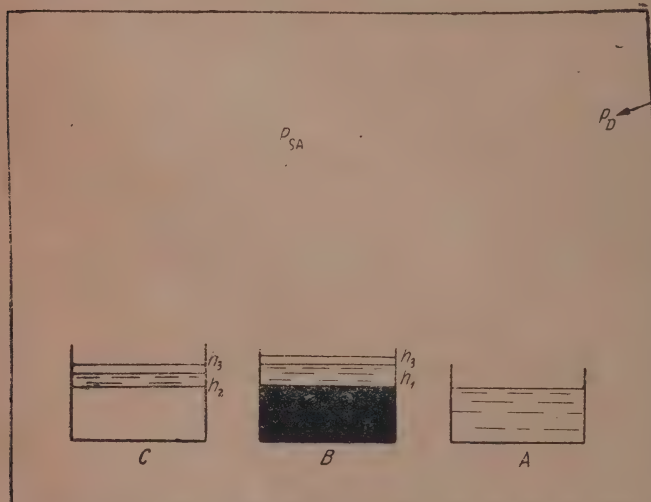


Рис. 1.

бат) и два других с веществами В и С (адсорбенты), приче эти адсорбенты обладают исчезающе малой упругостью пара, практически равной нулю. Следовательно, пространство нашего ящика будет заполнено насыщенным паром только вещества А. Подчиним эту систему такому условию, что вещество А совершенно химически не вступает во взаимоотношение с веществами В и С, но в то же время существуют какие-то физические (типа ван-дер-ваальсовых) силы между молекулами А и А, и В, В и В, А и С, С и В. В задачу настоящей статьи входит рассмотрение качественной стороны физических сил,

т. е. нас мало интересует, будут ли эти силы электрического или графиметрического происхождения. Для решения этой задачи достаточно только признание наличия каких-то сил, которые способны привести данную систему в динамическое равновесие.

Рассмотрим сперва взаимоотношения между молекулами А в парообразном состоянии, которое обозначим  $A_d$ , и молекулами В, находящимися на поверхности вещества В. Здесь может быть три случая, которые резко отличаются друг от друга, а именно:

1 случай. Если  $A_d \rightarrow B > A_d \rightarrow A$  и  $A_d \rightarrow B < B \rightarrow B$ , т. е. если силы притяжения между молекулами А в парообразном состоянии и молекулами В больше, чем между молекулами  $A_d$  и молекулами А в жидком состоянии, в то же время

ли силы притяжения между  $A_d$  и  $B$  меньше, чем между молекулами  $B$  в веществе то молекулы  $A_d$ , ударяясь о поверхность вещества  $B$ , будут притягиваться молекулами  $B$ . И так как молекулы  $B$  с большей силой притягиваются друг к другу, чем к  $B$ , то равнодействующие силы молекул, направленные внутрь вещества  $B$ , будут меньше, чем эти равнодействующие рядом лежащих молекул вещества  $B$ ; следовательно, молекулы адсорбата вынуждены будут оставаться притянутыми на поверхности адсорбента. (Вещество  $A$  капиллярно-активное по отношению вещества  $B$ .)

В силу только-что сказанного пары вещества  $A$  будут конденсироваться на поверхности вещества  $B$ , и предел конденсации наступит тогда, когда будет достигнуто динамическое равновесие между количеством конденсирующихся и испаряющихся молекул. Но это в действительности будет иметь место тогда, когда верхний слой молекул конденсированного слоя будет подчинен таким же условиям, как и нижний слой этих молекул (молекул  $A$ ) на поверхности вещества  $A$ , иными словами, этот верхний слой молекул будет находиться на эквипотенциальной поверхности.

Ясно, что месторасположение этой эквипотенциальной поверхности определяют природа адсорбента [Под природой адсорбента понимается не только индивидуальные свойства молекул адсорбента, но и характер размещения этих молекул на единицу раздела адсорбент—адсорбат. Благодаря этому на ровной поверхности адсорбента место эквипотенциальной поверхности будет определяться теорией Полани.<sup>2</sup> На пористых же адсорбентах, где наряду с поверхностной конденсацией может быть и капиллярная конденсация, место поверхности равного потенциала, как показал Жуховицкий,<sup>3</sup> будет определяться теорией Полани в соединении с теорией капиллярной конденсации Зигмонди,<sup>4</sup> т. е. к потенциалу ровной поверхности будет присоединяться потенциал кривизны и суммарный потенциал выразится

$$F + X = P,$$

где  $F$ —потенциал ровной поверхности,  $X$ —потенциал кривизны (неправильно называют потенциалом мениска) и  $P$ —суммарный потенциал] и адсорбата, так и упругость пара адсорбата (если рассматривать процесс адсорбции при упругости пара ниже насыщенного). В самом деле, если мы понизим упругость пара  $A$  от  $P$ , то соответственно уменьшится количество молекул, ударяющихся в единицу времени на единицу поверхности. Благодаря этому динамическое равновесие между количеством испаряющихся и конденсирующихся молекул будет нарушено, наступит новое равновесие лишь после того, как часть молекул с поверхности конденсированного слоя испарится, т. е. обнажатся те нижележащие молекулы, которые имеют время жизни на поверхности, отвечающее новому давлению пара  $P$ . Это, в свою очередь, приведет к тому, что толщина сконденсированного слоя уменьшится от  $h_1$  до  $h$ .

Общий адсорбционный объем на единицу веса адсорбента будет равен

$$V = Sh, \quad (1)$$

где  $S$ —поверхность единицы веса адсорбента (для пористых адсорбентов поверхность  $S$  будет переменной величиной),  $h$ —средняя толщина сконденсированного слоя.

Принимая во внимание, что

$$h = f(P), \quad (2)$$

получим общее уравнение изотермы адсорбции, т. е.

$$V = Sf(P), \quad (3)$$

где  $P$ —упругость пара адсорбата.

Раскрывая  $f(P)$ , мы придем к давно уже известным уравнениям изотермы адсорбции.

Суммарный тепловой эффект адсорбции, выраженный на г/моль адсорбата,

будет складываться, как показали Ламб и Кулидж,<sup>5</sup> из молярной теплоты конденсации, если процесс происходит ниже критической температуры адсорбата молярной теплоты деформации сконденсированного слоя, т. е.

$$q_m = \lambda q_d, \quad (4)$$

где  $q_m$  — суммарная молярная теплота адсорбции,  $\lambda$  — молярная теплота конденсации и  $q_d$  — теплота деформации одного г/моля адсорбата.

Теплота конденсации при адсорбции существенно отличается от обычно принятой теплоты конденсации, так как здесь мы имеем дело с конденсацией сравнительно тонкого слоя, который больше напоминает верхний слой жидкости, чем самую жидкость. Еще в 1886 г. Стефан<sup>6</sup> показал, что при передвижении молекулы жидкости из внутренней массы до поверхности, где на нее действует уже только полусфера, необходимо затратить половину той энергии, которая нужна, чтобы молекулу из внутренней массы жидкости вывести в наружное пространство, наполненное насыщенным паром этой же жидкости. Поэтому теплота конденсации такого слоя неизбежно должна быть несколько меньше обычной, но так как абсолютной величины ее мы не знаем, то можно совершенно произвольно выразить эту теплоту посредством приближенного уравнения Нернста, т. е.

$$\lambda = (1,75 \lg T + i - \lg P_s) 4,571 T, \quad (5)$$

ТАБЛИЦА 1

Название вещ.	$P_s$	$\lambda_{\text{выч.}}$	$\lambda_{\text{найд.}}$
$\text{CHCl}_3$	61	6835	8000
$\text{CCl}_4$	32,78	7171	8000
$\text{CH}_3\text{OH}$	29,6	7226	9330
$\text{CS}_2$	127,3	6436	6830
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$	41,95	7034	7810
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12,7	7685	10 650
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	184,9	6234	6900

причем упругость насыщенного пара ( $P$ ) будем выражать не в атмосферах, как должно быть, а в мм Hg. В таком случае, если принять химическую постоянную ( $i$ ) за три, то уравнение (5) во всех случаях даст несколько меньшие теплоты конденсации, чем экспериментально найденные. В табл. 1 приведены теплоты конденсации ряда органических веществ, вычисленные по формуле (5) (графа 4) в сопоставлении с теплотами, экспериментально полученными (графа 5).

В данной таблице  $P_s$  обозначает упругость насыщенного пара при 0°.

Теплоты деформации г/моля адсорбированного вещества можно представить так:

$$q_d = \bar{C}(T_1 - T_2), \quad (6)$$

где  $\bar{C}$  — средняя молярная теплоемкость в интервале температур  $T_1 - T_2$ . Но

$$T_1 - T_2 = \frac{\beta}{\alpha} P, \quad (7)$$

где  $\beta$  обозначает коэффициент механического сжатия,  $\alpha$  — коэффициент термического сжатия и  $P$  — механическую силу сжатия.

Уравнение (7) выводится следующим образом: охладим  $V$  см<sup>3</sup> какой-нибудь жидкости от температуры  $T_1$  до  $T_2$ . При этом объем этой жидкости уменьшится от  $V$  до  $V_1$ , что можно записать в виде уравнения

$$V_1 = V[1 - \alpha(T_1 - T_2)],$$

где  $\alpha$  — коэффициент термического сжатия.

С другой стороны, объем  $V_2$ , равный объему  $V_1$ , можно получить при помощи изотермического сжатия по формуле

$$V_2 = V(1 - \beta P),$$



$\beta$  — коэффициент механического сжатия и  $P$  — механическая сила сжатия.

Но так как по условию  $V_2 = V_1$ , то

$$1 - \alpha(T_1 - T_2) = 1 - \beta P,$$

ссюда

$$T_1 - T_2 = \frac{\beta}{\alpha} P.$$

Механическая сила сжатия  $P$  возникает благодаря разности молекулярных притяжения между молекулами адсорбента и адсорбата.

Подставляя значение  $T_1 - T_2$  из уравнения (7) в (6), получим:

$$q_d = \frac{C}{\alpha} \beta P. \quad (8)$$

Подставляя дальше значение  $\lambda$  и  $q_d$  из уравнения (5) и (8) в уравнение (4), получим

$$q_m = (1,75 \lg T + i - \lg P_s) 4,571 T + \frac{C}{\alpha} \beta P. \quad (9)$$

Уравнение выражает молярный тепловой эффект адсорбции паров на свободной поверхности адсорбента.

II случай. Если  $A_d \rightarrow B \leq A_d \rightarrow A$  и  $A_d \rightarrow B < B \leftrightarrow B$ , то молекулы  $A_d$ , ударяясь о поверхность вещества  $B$ , не будут адсорбироваться, и количество адсорбата на поверхности адсорбента будет определяться в каждый момент времени числом ударяющихся молекул пара на единицу поверхности (вещество  $A$  практически адсорбируется веществом  $B$ ).

III случай. Если  $A_d \rightarrow B < A_d \rightarrow A$  и  $A_d \rightarrow B > B \leftrightarrow B$ , то молекулы  $A_d$ , падая на поверхность вещества  $B$ , будут втягиваться внутрь этого вещества, так как равнодействующие силы молекулы  $A_d$  будут больше, чем молекул  $B$ , находящихся на той же поверхности. Сформулировать этот случай можно следующим образом: если вещество  $A$  капиллярно не активное по отношению к веществу  $B$ , то будет иметь место абсорбция вещества  $A$  веществом  $B$ .

Может быть и четвертый случай, а именно:  $A_d \rightarrow B > A_d \rightarrow A$  и  $A_d \rightarrow A > B \leftrightarrow B$ , в этом случае будет происходить хемсорбция, которая в настоящей статье не рассматривается. Из этих трех случаев для свободной поверхности адсорбента представляет интерес только первый случай, так как при применении твердых адсорбентов вряд ли будет иметь место третий случай для большинства газов и паров, включая, конечно, некоторые легкие газы.

До сих пор мы рассматривали процесс только между молекулами  $A_d$  и веществом  $B$ . Совершенно такая же закономерность процесса будет и между молекулами  $A$  и веществом  $C$ , если взаимоотношения этой второй системы будут подчинены соответственно тем же условиям, что и первая. Но это будет иметь место тогда, когда взаимодействующие физические силы не будут обладать избирательной способностью. (Физические силы междумолекулярного притяжения имеют избирательную способность только при хемсорбции.)

Итак, если мы представим себе второе вещество  $C$  (второй адсорбент) (рис. 1) рассмотрим случай, когда  $A_d \rightarrow C > A_d \rightarrow A$  и  $A_d \rightarrow C < C \leftrightarrow C$ , то, очевидно, и на поверхности вещества  $C$  будет конденсироваться жидкий слой вещества  $A$ . Динамическое равновесие в этой системе тоже наступит тогда, когда верхний шар молекул сконденсированного слоя будет находиться на эквипотенциальной поверхности. Таким образом, благодаря постоянной упругости пара  $A$ , нетрудно сообразить, что эквипотенциальные поверхности как на адсорбенте  $B$ , так и на адсорбенте  $C$  будут иметь одинаковые физические свойства.

Разность адсорбционной способности на этих двух адсорбентах при одинаковой концентрации адсорбата будет зависеть только от геометрических размеров поверхности и деформирующих сил (или толщины сконденсированного слоя),

поскольку эти деформирующие силы убывают от поверхности адсорбента. (Степень убывания деформирующих сил не зависит от адсорбата.) Таким образом выведенные аналитически уравнения для адсорбента  $B$  будут справедливы и для адсорбента  $C$ .

Деформирующие силы (потенциал поверхности), которые количественно зависят от ван-дер-ваальсовских сил, действуют на сравнительно малое расстояние, но во всяком случае способны создать сконденсированный слой по крайней мере в несколько молекул.

Кроме того, эти силы резко убывают в направлении от поверхности, что подтверждается характером изотермы адсорбции паров, т. е. при низких давлениях пара адсорбционный объем с увеличением давления быстро возрастает и становится почти постоянным при немного больших давлениях.

Если мы в наш ящик (рис. 1) впустим пары какого-нибудь вещества  $D$  (второй адсорбат), парциальное давление которого будет  $P_d$ , то можно наблюдать те же три случая адсорбции (исключая химсорбцию), что и для вещества  $A$ . Однако молекулы вещества  $D$ , которые условимся обозначать через  $D_d$ , будут иметь первоначальное соприкосновение не с молекулами  $B$  и  $C$ , а только с молекулами  $A$ , лежащими на эквипотенциальной поверхности. Но так как молекулы, лежащие на эквипотенциальной поверхности, независимо от специфических свойств адсорбента, находятся в одинаковых физических условиях, то мы вполне имеем право рассматривать взаимоотношения  $D_d$  только с поверхностью сконденсированного слоя вещества  $A$ . (В равной мере это относится и к свободной поверхности вещества  $A$  при наличии в системе насыщенного пара этого вещества.)

Условимся верхние молекулы сконденсированного слоя вещества  $A$  обозначать  $A_0$ . Итак,

I случай. Если  $D_d \rightarrow A_0 > D_d \rightarrow D$  и  $D_d \rightarrow A_0 < A_0 \longleftrightarrow A_0$ , где  $D$  обозначает молекулы, лежащие на свободной поверхности вещества  $D$ , то пары вещества  $D$  будут адсорбироваться поверхностью адсорбента, предварительно покрытого веществом  $A$ , и образуют второй сконденсированный слой, который будет находиться выше первого.

Толщина слоя второго адсорбата, благодаря идентичности эквипотенциальных поверхностей, будет совершенно одинаковая как на адсорбенте  $B$ , так и на адсорбенте  $C$ . Поэтому адсорбционный объем в этом случае будет определяться так же как и на свободной поверхности, т. е. геометрическими размерами поверхности адсорбента и толщиной сконденсированного слоя. Кроме того необходимо заметить, что при этом толщина первого адсорбата несколько увеличится, так как присутствие сверху второго слоя сдвигает динамическое равновесие между испаряющимися и конденсирующимися молекулами.

Молярный тепловой эффект адсорбции второго адсорбата будет выражаться уравнением (9) и будет зависеть только от свойств молекул  $D_d$  и  $A_0$ , т. е. будет одинаковым для всех адсорбентов, как твердых, так и жидких.

II случай. Если  $D_d \rightarrow A_0 \leq D_d \rightarrow D$  и  $D_d \rightarrow A_0 < A_0 \longleftrightarrow A_0$ , то вещество практически не будет адсорбироваться.

III случай. Если  $D_d \rightarrow A_0 < D_d \rightarrow D$  и  $D_d \rightarrow A_0 > A_0 \longleftrightarrow A_0$  (случай обратный первому), то молекулы вещества  $D$ , попадая на поверхность слоя вещества  $A$  будут втягиваться (абсорбироваться) внутрь этого слоя, и чем глубже, тем с большей силой, так как внутри слоя будет иметь значение и потенциал адсорбента. Таким образом, адсорбированное вещество  $D$  будет конденсироваться у самой поверхности адсорбента, и этим неизбежно будет оттесняться первое вещество. Благодаря этому верхние молекулы первого слоя окажутся за эквипотенциальной поверхностью и в таком случае вынуждены будут испариться. По мере увеличения толщины конденсирующегося слоя вещества  $D$  толщина первого слоя будет уменьшаться, т. е. в этом случае и только в этом будет иметь место обменная адсорбция. Следовательно обменная адсорбция будет происходить тогда, когда второй адсорбат будет капиллярно не активным по отношению к первому



Адсорбционный объем второго адсорбента  $D$  будет выражаться следующим образом:

$$V = S [h + f(P)] \quad (10)$$

$V$  — адсорбционный объем,  $S$  — поверхность адсорбента,  $P$  — упругость пара и толщина сконденсированного слоя, который образуется при упругости пара вещества  $D$ , практически равной нулю.

Такой вид уравнения изотермы адсорбции подтверждается тем, что большинство экспериментально полученных кривых изотерм адсорбции на несвободных поверхностях исходят не из начала координат, а с некоторой точки, лежащей на  $Y$ . Это толкование подтверждает и так называемый гистерезис адсорбции.

Между прочим, это уравнение полностью согласовывается с внешним видом уравнения изотермы Лангмюра,<sup>7</sup> которое выведено для адсорбции окиси углерода на платине. Вид этого уравнения Лангмюра следующий:

$$x = b + \frac{ab'P}{1 + ap}.$$

Суммарный тепловой эффект при обменной адсорбции будет выражаться суммой тепловых эффектов первого и второго адсорбата, т. е.

$$q_m = 4,571 T \lg \frac{P_{s_1}}{P_{s_2}} + \frac{\beta_2}{\alpha_2} \bar{C}_2 P_2 - \frac{\beta_1}{\alpha_1} \bar{C}_1 P_1, \quad (11)$$

$P_{s_1}$  — упругость насыщенного пара вещества  $A$ ,  $P_{s_2}$  — вещества  $D$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — соответственно коэффициенты сжатия первого и второго адсорбатов,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — соответственно коэффициенты термического сжатия,  $\bar{C}_1$  и  $\bar{C}_2$  — теплоемкости и  $P_1$  и — соответственно деформирующие силы.

Так как степень убывания деформирующих сил от поверхности адсорбента не зависит от адсорбата, то  $P_1 = P_2$ . Кроме этого, так как при больших давлениях, крайней мере свыше 10 000 атм., различие в коэффициентах сжатия для разных веществ сглаживается, то можем допустить, что и  $\beta_1 = \beta_2$ . Таким образом, уравнение (11) примет следующий вид.

$$q_m = 4,571 T \lg \frac{P_{s_1}}{P_{s_2}} + \left( \frac{\bar{C}_2}{\alpha_2} - \frac{\bar{C}_1}{\alpha_1} \right) \beta P. \quad (12)$$

Уравнение (12) выражает тепловой эффект обменной адсорбции пар — пар.

Если первый адсорбат находится выше своей критической температуры, то теплота конденсации его будет равна нулю, в таком случае уравнение (9) примет

$$q_m = \frac{\bar{C}}{\alpha} \beta P \quad (13)$$

соответственно уравнение (11) выразится

$$q_m = (1,75 \lg T + i - \lg P_s) 4,571 T + \left( \frac{\bar{C}_2}{\alpha_2} - \frac{\bar{C}_1}{\alpha_1} \right) \beta P. \quad (14)$$

Это последнее уравнение относится к тепловому эффекту обменной адсорбции пар — пар.

В табл. 2 приведены величины  $\beta P$  (графа 6) для ряда веществ, вычисленные по формуле (9). Во второй графе этой таблицы приведены средние молярные теплоты адсорбции, определенные на коксовом обезгаженном угле при 0° Ламбом и найдем.<sup>5</sup>

Упругость насыщенного пара веществ (колонка 3), молярная теплоемкость (колонка 4) и коэффициент термического сжатия (колонка 5) заимствованы из таб-



ТАБЛИЦА 2

При 273° и  $i = 3$ 

Наимен. вещ.	$q_m$	$P_s$	$C$	$10^{-5}\alpha$	$\beta P$
$\text{CHCl}_3$	14 390	61	27,78	128	0,348
$\text{CCl}_4$	15 410	32,78	30,70	123	0,330
$\text{CH}_3\text{OH}$	12 930	29,6	19,29	119	0,352
$\text{CS}_2$	11 930	127,3	18,36	118	0,354
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$	13 760	41,95	23,78	117	0,331
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15 690	12,7	25,1	111	0,354
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	14 890	184,9	39,2	162	0,358
Среднее					0,348 $\pm 4\%$

ТАБЛИЦА 3

При 297°;  $i = 3$ ;  $\bar{C}_1 = 6,97_{\text{cal}}$  и  $\alpha_1 = 10^{-5} \cdot 273$ 

Наимен. вещ.	$q_m$	$P_s$	$C$	$10^{-5}\alpha$	$\beta P$
$\text{CCl}_4$	11 720	114,5	30,7	123	0,204
$\text{CHCl}_3$	11 510	192,1	27,78	128	0,244
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	9670	410,0	24,47	155,9	0,245
$\text{CH}_3\text{OH}$	9960	115,4	19,29	119	0,206
$\text{CS}_2$	9650	345,0	18,36	118	0,242
$\text{CH}_3\text{J}$	9880	393,0	—	119,5	—
Среднее					0,230 $\pm 9\%$

лиц Ландольта и справочника Технической энциклопедии. Из таблицы видно, что  $\beta P$  для ряда веществ достаточно постоянная величина. Постоянство  $\beta P$  доказывает независимость деформирующей силы (потенциала поверхности) от адсорбата.

В табл. 3 приведены величины  $\beta P$  для различных веществ, вычисленные по формуле (14), где во второй колонке приведены средние молярные теплоты адсорбции, экспериментально полученные автором<sup>1</sup> при 24° на необезгаженном березовом активном угле.

В табл. 3 тоже видим, что величина  $\beta P$  довольно постоянная, по крайней мере для хлороформа, хлористого метилена и сероуглерода. Несколько отступают четыреххлористый углерод и метиловый спирт, которые дают между собой хорошую сходимость.

### Выводы

1. Выведена и проверена на экспериментальном материале формула для теплоты адсорбции на свободной поверхности.

2. При последовательной адсорбции, если второй адсорбат будет капиллярно активный по отношению к первому, то обменной адсорбции не будет, т. е. второй адсорбат не будет вытеснять первого, а будет адсорбироваться, покрывая адсорбат вторым адсорбированным слоем. Для этого случая полностью применимы законы адсорбции на свободной поверхности.

3. Если второй адсорбат при последовательной адсорбции будет капиллярно

активный по отношению к первому, то в этом случае будет иметь место обменная адсорбция. Выведены уравнения теплового эффекта обменной адсорбции пар — пар и газ — пар. Первое уравнение, т. е. для системы пар — пар, в виду отсутствия экспериментального материала, на практических результатах не проверено; второе — проверено на экспериментальных материалах.

---

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мигаль, Ж. О. Х. **5**, (1935). — 2. Polany, Ber. **55**, 18 (1916). — 3. Zsigmondy and Anderson, Z. phys. Ch. **88**, 19 (1914). — 4. Жуховицкий, Ж. Ф. Х. **4**, 584 (1933). — 5. Lamb and Coolidge, J. Am. Soc. **42**, 1146 (1920); — Coolidge, J. Am. Soc. **46**, 596 (1924). — 6. Stefan, Wien. Akad. **94**, 11 (1886). — 7. Langmuir, Trans. Farad. Soc. **17**, 12 (1922).

Поступило в Редакцию  
8 июля 1934 г.

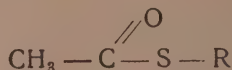
---

## ДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДАЛКИЛОВ НА ТИОАЛЬДЕГИДЫ И СЛОЖНЫЕ ТИОЭФИРЫ

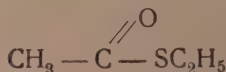
М. С. Платонов и С. Б. Анисимов

Лаборатория общей химии ЛХТИ

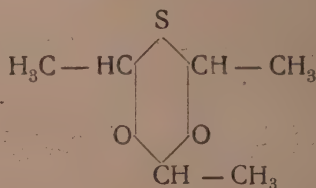
Известно, что при действии галоидалкилов на простые тиоэфиры (сульфиды) получаются кристаллические производные четырехвалентной серы типа  $R_1, R_2, R_3, R_4$  SNaI, так называемые сульфониевые соединения. Однако в химической литературе почти совсем не освещен вопрос о действии галоидалкилов на сложные тиоэфиры типа



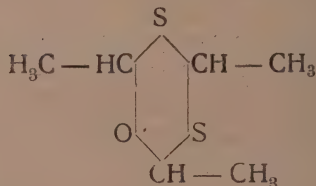
а также на тиаальдегиды. Имеются лишь указания на то, что при действии иодистого метила на тритиаальдегид образуется иодистый триметилсульфоний.<sup>1</sup> Для выяснения данного вопроса мы изучили действие иодистого метила, а также иодистого и бромистого этила на тиоуксусный эфир



на монотиопаральдегид



и на дитиопаральдегид



Во всех случаях бромистый этил в заметных количествах в реакцию не вступил, тогда как при действии иодистых алкилов наблюдался переход двувалентной серы в четырехвалентную, приводивший во всех случаях к образованию иодистого триметил- или триэтилсульфония. Подобным же образом Schoeller<sup>2</sup> наблюдал образование иодистого триметилсульфония в смеси с иодистым диметилбензилсульфонием при действии иодистого метила на дибензилсульфид. Аналогичные наблюдения были

<sup>1</sup> Klinger, Ber. 10, 1879 (1877).<sup>2</sup> Ber. 7, 1274 (1874).



деланы и другими исследователями.<sup>1</sup> Мы в результате наших опытов полагаем, что при реакциях подобного рода, как правило, происходит не только присоединение иодистых алкилов, но может происходить и вытеснение более тяжелых радикалов более легкими, причем легче всего образуются иодистый триметил- и триэтилсульфоний.

## Экспериментальная часть

### I. Действие иодистого метила на монотиопаральдегид

Монотиопаральдегид был получен путем действия сероводорода на водный сернистокислый раствор ацетальдегида.<sup>2</sup> После отжимания на фильтровальной бумаге и кристаллизации из спирта и возгонки он плавился при 52—54°. В трубке было запаяно 4,3 г монотиопаральдегида с избытком иодистого метила (28 г). Смесь нагрета до 100—110° в течение 20 час. За время нагревания выделилось около 2 г кристаллов, которые были отфильтрованы, промыты эфиром и перекристаллизованы из воды и горячего спирта. Т. пл. около 210° (при плавлении — диссоциация).<sup>3</sup>

Т. пл. смешанной пробы этих кристаллов с иодистым триметилсульфонием от Кальбаума 208—210,5°. Все эти данные, а также результаты анализа по Кариусу указывают на наличие иодистого триметилсульфония.

Определение серы и иода по Кариусу

0,1138 г вещ.: 0,1288 г BaSO<sub>4</sub> и 0,1304 г AgJ

C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>SJ. Вычислено %: S 15,72; J 62,22.

Найдено %: S 15,55, J 61,94.

Отделенная от кристаллов жидкость является смесью иодистого метила с осмоленными веществами, содержащими серу и иод. Ни одного из них не удалось индивидуализировать.

### 2. Действие иодистого метила на дитиопаральдегид

Дитиопаральдегид был получен действием сероводорода на сернистокислый раствор ацетальдегида. После отделения от монотиопаральдегида перегонкой в вакууме и возгонки он плавится при 70—72°. Для опыта было запаяно в трубке 2 г дитиопаральдегида и 23 г иодистого метила. Трубка нагрета в течение 20 час. до 100°, после чего на стенках трубки осело до 1,2 г кристаллов. После отфильтрования осадок очищен кристаллизацией из воды и горячего спирта. Очищенное вещество плавится около 210° (с разложением). Т. пл. смешанных проб с иодистым триметилсульфонием от Кальбаума, а также с иодистым триметилсульфонием, полученным путем действия иодистого метила на монотиопаральдегид, оказалась в обоих случаях весьма близкой к 210°. Остальная часть реакционной смеси состоит, как и в предыдущем случае, из иодистого метила и осмоленных веществ, содержащих серу и иод и не поддающихся индивидуализации.

Определение серы и иода по Кариусу

0,1025 г вещ.: 0,1154 г BaSO<sub>4</sub> и 0,1177 г AgJ

C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>SJ. Вычислено %: S 15,72; J 62,22.

Найдено %: S 15,46 J 62,05.

Следовательно здесь также образуется иодистый триметилсульфоний.

<sup>1</sup> Klinger Maassen, Lieb. Ann. 243, 193 (1888); 252, 241 (1889); также Lieb. Ann. 352 (1865); Davies, Ber. 24, 3548 (1891); Зайцев, Jahresber, 1867, 541.

<sup>2</sup> Ср. С. В. Лебедев и М. С. Платонов, Ber. 59, 762 (1926); Ж. Х. О. 58, 705 (1926).

<sup>3</sup> Ср. Beilstein; Bd I, 290; Strömholm, Ber. 33, 827 (1900); Klinger, l. c.

### 3. Действие иодистого метила и иодистого этила на тиоуксусный эфир

Эфир был получен согласно указаниям Михлера<sup>1</sup> из этилмеркаптана хлористого ацетила. Меркаптан был приготовлен перегонкой растворов натрия соли и серновинной кислоты и сульфидрата калия.<sup>2</sup> После промывания водой, сл. бым раствором соды и сушки над хлористым кальцием эфир кипит при 114—118°. После трехлетнего стояния эфира (5 г) с избытком иодистого метила (32 г) образовался заметный кристаллический осадок. Затем жидкость отогнана в вакуум (60 мм) и остаток (около 1 г) перекристаллизован из спирта два раза. Т. пл. полученных кристаллов 208—211°, смешанные пробы их с иодистым триметилсульфонием от Кальбаума и препаратами, полученными раньше путем действия иодистого метила на моно- и дитиопаральдегиды, плавилась при той же температуре. Таким образом в данном случае мы также имеем налицо образование иодистого триметилсульфония. В дистилляте обнаружен иодистый метил и тиоуксусный эфир.

Подобным же путем, при действии избытка иодистого этила (35 г) на тиоуксусный эфир (5 г), было получено 0,5 г иодистого триэтилсульфония с т. пл. 144—146°, идентифицированного также путем определения т. пл. смешанной пробы с заведомым образцом данного вещества и определением серы и иода по Кариусу.

Определение серы и иода по Кариусу:

0,1328 г вещ.: 0,1267 г BaSO<sub>4</sub> и 0,1259 г AgJ  
C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>JS. Вычислено %: S 13,04; J 51,6.  
Найдено %: S 13,10; J 51,25.

Таким образом ни в одном из исследованных нами случаев мы не могли выделить продуктов непосредственного присоединения иодистых алкилов к исходным тиосоединениям. Неизменно наблюдалось образование иодистого триметил- или триэтилсульфония, сопровождаемое (в случае тиоальдегидов) разложением части исходных тиосоединений.

Поступило в Редакцию  
10 июля 1934 г.

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 176, 177 (1875); ср. Obermayer, Ber. 20, 220 (1887); Лукашевич, Z. Ch. 641 (1868); Beckmann, J. prakt. Ch. 17, 461.  
<sup>2</sup> Klason, Ber. 20, 3407 (1887).

# ЭФФИЦИЕНТ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ $KCl-MgCl_2$ .

С. Карпачев и А. Стромберг

Уральский физико-химический институт

Изучение коэффициента внутреннего трения в системе расплавленных солей  $-MgCl_2$  было предпринято нами с целью выяснения вопроса относительно существования комплексных химических соединений в указанной системе при температурах ее высоких, чем температуры начала кристаллизации. Измерение коэффициента внутреннего трения проводилось нами по методу, разработанному применительно к расплавленным солям Дантумой<sup>1</sup>. Этот метод состоит в наблюдении затухающих колебаний инерционного шарика, помещенного в расплавленную соль. Нами применялся железный шарик диаметром 3 см, обтянутый с поверхности платиновой жестью. К концу шарика была приварена тонкая платиновая проволока диаметром 1,5 мм. На указанной проволоке 22 см взята с тем расчетом, чтобы во время нахождения шарика в расплавленной соли платиновая проволока выступала на 3 см над крышкой печи. В выступающей из печи части проволоки было высверлено отверстие, в котором с помощью свинца заливался кончик тонкой металлической нити. Благодаря такому способу закрепления устранялась возможность относительного движения тонкой металлической нити и платиновой проволоки.

Расплавленная соль, коэффициент внутреннего трения которой измерялся, помещалась в фарфоровом стаканчике, находящемся в электрической печи сопротивления. Погруженный в расплавленную соль платиновый шарик висел на упомянутой выше тонкой металлической нити. Приспособление для закрепления конца металлической нити показано на рис. 1. Все устройство устанавливалось над печью на специальном высоком столике. Вся аппаратура в собранном виде показана на рис. 2.

Дно электрической печи и крышка были снабжены нагревательными обмотками. Кроме того печь имела сильную тепловую изоляцию. Указанные мероприятия обеспечивали настолько значительную тепловую инерцию печи, что после выключения электричества на протяжении всего эксперимента температура печи держалась постоянной с точностью до 3°. Благодаря этому мы имели возможность производить измерения, что рекомендуется в литературе, при выключенном токе.

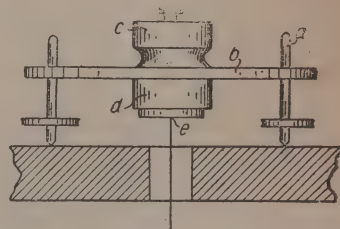


Рис. 1. *a*— три установочных винта; *b*— латунный диск, снабженный двумя уровнями; *c* и *d*— два тщательно шлифованных входящих друг в друга медных цилиндра; *e*— отверстие, совпадающее с осью цилиндров, диаметр которого равен диаметру металлической нити; *f*— прижимной винт. Металлическая нить пропусклась через отверстие *e*, причем выступающий из отверстия кончик зажимался с помощью винта.

<sup>1</sup> Dantuma, Z. anorg. allg. Ch. 175 (1928).



Для устранения нежелательного разогрева дополнительного груза и зеркальца на крышке печи помещался холодильник. Диаметр сосуда, в котором находилась расплавленная соляная смесь, выбирался таким образом, чтобы удовлетворялось равенство Фершафелта

$$e^{-2b(R_1 - R)} < 0,001$$

и

$$b = \sqrt{\frac{\pi \cdot d}{\eta \cdot T}}.$$

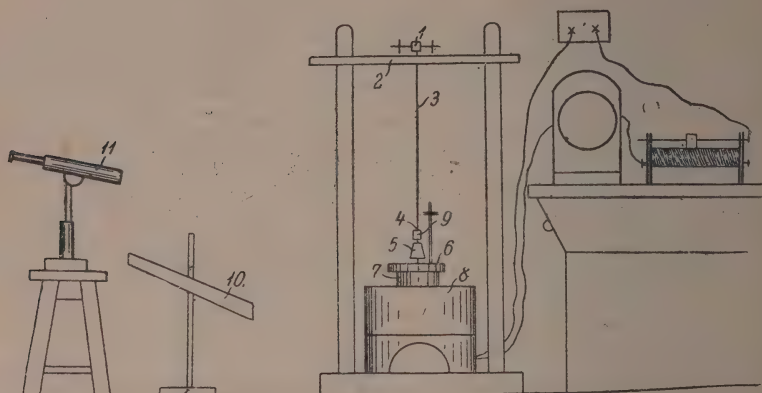


Рис. 2. 1—подвесное приспособление; 2—столик для установки подвесного приспособления; 3—тонкая металлическая нить; 4—платиновый стержень, заканчивающийся шариком; 5—дополнительный груз, надеваемый на толстую платиновую проволоку; при надевании на платиновую проволоку дополнительный груз точно центрировался; 6—холодильник; 7—крышка печи, снабженная подогревательной обмоткой; 8—электрическая печь; 9—зеркальце, прикрепленное к толстой платиновой проволоке; 10—шкала; 11—зрительная труба.

Здесь  $R_1$ —радиус сосуда,  $R$ —радиус шарика; указанный выбор размеров сосуда гарантирует от искажающего влияния его стенок на результаты измерений.

Техника непосредственного экспериментирования состояла в том, что, по поворота цилиндра (с), тонкой металлической нити, на которой висел погруженный в расплавленную соль шарик, сообщался некоторый угол закручивания, вследствие чего шарик начинал совершать затухающие колебания. Из наблюдаемых величин амплитуд указанных колебаний подсчитывалась величина логарифмического декремента затухающих колебаний

$$\delta = \frac{\lg A_k - \lg A_{k+n}}{n},$$

где  $A_k$  и  $A_{k+n}$ —амплитуды  $k$ -го и  $(k+n)$ -го колебания.

Величина декремента обычно подсчитывалась для каждых пяти наблюдений, причем из всех значений декремента бралось для подсчета коэффициента внутреннего трения то его значение, которое на протяжении известной части эксперимента держалось постоянным. Постоянство декремента наблюдалось в средней части эксперимента; в начале же его и в конце декремент обычно менялся. Это отчасти понятно, так как в начале эксперимента очевидно все-таки сказываются последствия некоторого толчка, который имел место при сообщении шарiku движения; в конце же опыта, где амплитуды колебаний шарика становились очень незначительными, вероятно на движение шарика начинали оказывать заметное влияние всякого рода случайные факторы, возмущающие это движение.

Коэффициенты внутреннего трения подсчитывались по уравнению

$$\delta - \delta_0 = C_1 \sqrt{\eta \cdot d} + C_2 \eta + C_3 \eta^2 \dots$$

где  $\delta$  — величина декремента затухающих колебаний шарика в расплавленной соли, зависящая в случае неизменной аппаратуры от температуры и состава соляной смеси;  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения;  $d$  — удельный вес;  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  — постоянные прибора, которые по данным Дантумы,<sup>1</sup> практически не зависят от температуры. Наблюдая декременты затухающих колебаний шарика для трех расплавленных солей ( $KNO_3$ ,  $Cl_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ), коэффициенты внутреннего трения которых известны,<sup>2</sup> мы имели возможность с помощью только-что приведенного уровня подсчитать величины постоянных  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ .

Данные, на основе которых производился указанный подсчет, и полученные значения постоянных  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Название соли	Темп.	Величина декремента	Коэфф. внутр. трен.	Уд. вес	Значения постоянных
$KNO_3$	400°	0,0286	0,0209	1,817	$C_1 = 0,11502$
$K_2Cr_2O_7$	450	0,0750	0,0980	2,249	$C_2 = 0,06290$
$PbCl_2$	550	0,0640	0,0375	4,835	$C_3 = 0,054609$

Заканчивая описание методики экспериментирования, остановимся еще на приготовлении соляных смесей и их анализе. Все необходимые реактивы —  $KCl$ ,  $Cl_2$ ,  $6H_2O$ ,  $NH_4Cl$  и нек. др. — перед употреблением перекристаллизовывались. Ставлявшаяся для опытов смесь из  $KCl$  и  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  предварительно подвергалась обезвоживанию; последнее проводилось при 500—550° в фарфоровом тигле в электропечи сопротивления, причем для предупреждения гидролиза хлористого магния безводной соляной смеси добавлялся хлористый аммоний в количестве одного грамма на каждый моль хлористого магния. В печи для обезвоживания расплавленная соляная смесь выдерживалась при вышеуказанной температуре до прекращения выделения паров хлористого аммония. После обезвоживания соляная смесь в расплавленном состоянии переливалась в аппарат для определения коэффициента внутреннего трения. В целях предотвращения реагирования хлористого магния с влагой и кислородом воздуха над расплавленной смесью во все время эксперимента опускался медленный ток тщательно высушенного углекислого газа. Однако при больших содержаниях хлористого магния, несмотря на эту предосторожность, на поверхности расплавленной соли образовывалась очень тонкая корочка, состоящая, по всей вероятности, из продуктов реагирования хлористого магния с влагой и кислородом воздуха, который, конечно, несмотря на ток углекислого газа, полностью удалить из нашей не герметически закрытой аппаратуры не представлялось возможным. Наличие указанной корочки чрезвычайно неблагоприятно сказывалось на точности измерений. В связи с этим коэффициент внутреннего трения был экспериментально изучен только до содержания хлористого магния 60% молекулярных. После окончания эксперимента расплавленная смесь выливалась в фарфоровую ступку, где после застывания, но еще достаточно горячая, тщательно растиралась. От растертой смеси бралась навеска для анализа. Указанная навеска растворялась в воде: при этом часть окиси магния<sup>3</sup>, обычно большая, выпадала в виде осадка; другая же, меньшая часть оставалась в растворе. Осадок отфильтровывался, высушивался и взвешивался. Часть окиси магния, оставшаяся в растворе, определялась титрованием 0,1 н. раствором соляной кислоты.

<sup>1</sup> Dantuma, loc. cit.

<sup>2</sup> Landolt-Bernstein, Phys. Chem. Tabellen.

<sup>3</sup> В действительности вероятно не окись магния, а соединения значительно более сложного состава.



Магний определялся методом Шмитца. Общее содержание хлора определялось титрованием 0,1 н. раствором азотнокислого серебра. Содержание хлористого калия подсчитывалась по содержанию хлористого магния к общему хлору. Кроме того из отдельной навески определялось содержание воды.<sup>1</sup>

Результаты анализа соляных смесей можно видеть в табл. 2.

Как видно из табл. 2, содержание окиси магния колеблется в среднем от 0 до 0,5%; т. е. в общем очень не велико. Содержание же воды колеблется от 0 до 4,4%. Мы предполагаем, что указанное количество воды поглощено солью воздуха главным образом в процессе истирания ее в ступке. Последнее, принимая во внимание чрезвычайно ярко выраженные гигроскопические свойства хлористого магния, можно считать весьма вероятным. В пользу высказанного предположения говорит также и то обстоятельство, что в расплавленной смеси правда застывшей на воздухе, но по вергнутой анализу без растирания в ступке, содержание воды было очень не велико (меньше 0,1%).

В соответствии со сказанным приведенные в табл. 2 данные анализов в дальнейшем пересчитывались на безводный продукт.

При подсчетах коэффициента внутреннего трения по уравнению (1) мы воспользовались результатами изучения уд. веса в настоящей системе расплавления солей, которое было проведено нами в предыдущей работе, посвященной изучению электропроводности в этой системе. Удельный вес определялся обычным для этих случаев методом взвешивания с помощью аналитических весов платинового шарика, погруженного в расплавленную соляную смесь.

Величины уд. веса для ряда температур и составов приведены в табл. 3.

Полученные нами значения коэффициента внутреннего трения для различных температур и составов помещены в табл. 4.

Изотермы коэффициента внутреннего трения можно видеть на рис. 3.

Изотермы коэффициента внутреннего трения для состава смеси 34,5—35,5 мол. % хлористого магния имеют максимум, который по мере повышения температуры становится все более и более размытым. Указанный характер изотерм коэффициента внутреннего трения заставляет предполагать существование химического соединения с брутто формулы  $(2\text{KCl}) \cdot \text{MgCl}_2$ . Содержание хлористого магния в указанном соединении как раз и будет 33,3 мол. %.

<sup>1</sup> Гаусбранд, Анализ силикатов (1929).

ТАБЛИЦА 2

№ оп.	Весовые проценты			
	MgCl <sub>2</sub>	KCl	MgO	H <sub>2</sub> O
1	13,80	86,10	0,54	1,59
2	20,75	76,93	0,27	4,24
3	30,49	67,87	0,37	3,25
4	39,29	58,41	0,13	2,16
5	40,26	57,22	0,14	2,04
6	41,85	59,16	0,30	1,01
7	44,73	55,88	0,32	0,27
8	51,1	47,8	0,32	0,28
9	58,22	41,42	0,37	0,10
10	61,97	37,17	0,34	0,60

ТАБЛИЦА 3

№ оп.	мол. % MgCl <sub>2</sub>	Уд. веса при температурах					
		500°	550°	600°	650°	700°	750°
1	19,15	—	—	—	1,584	1,554	1,526
2	31,08	1,670	1,644	1,618	1,594	1,568	—
3	34,49	1,674	1,648	1,620	1,594	1,564	—
4	35,84	1,663	1,636	1,608	1,580	—	—
5	46,97	1,704	1,672	1,640	1,610	1,576	—
6	55,38	1,754	1,718	1,684	1,650	1,614	—
7	70,31	—	—	—	1,700	1,672	1,644



ТАБЛИЦА 4

№ оп.	мол. % $MgCl_2$	Козфф. внутреннего трения при температурах					
		500°	550°	600°	650°	700°	750°
1	11,19	—	—	—	—	—	0,0092
2	17,42	—	—	—	0,0157	0,0125	0,0110
3	26,05	—	0,0179	0,0144	0,0115	0,0099	—
4	34,49	0,0169	0,0211	0,0170	0,0140	—	—
5	35,53	0,0278	0,0208	0,0151	0,0128	—	—
6	35,65	0,0235	0,0187	0,0155	0,0140	—	—
7	37,88	0,0202	0,0177	0,0149	0,0125	—	—
8	45,5	—	0,0191	0,0155	0,0142	0,0122	—
9	52,26	—	0,0201	0,0157	0,0127	0,0121	—
10	56,6	0,0326	0,0259	0,0219	0,0200	—	—

Можно было бы думать, что максимум на изотермах внутреннего трения, относящийся указанному выше составу, в значительной мере обусловлен соответствующим максимумом на диаграмме плавкости, благодаря чему в этой точке температура расплавленной смеси, при которой производилось определение, меньше отличается от температуры начала кристаллизации, чем в соседних точках. Однако то, что указанный максимум температуры начала кристаллизации очень невелик по сравнению с тем, что изотермы коэффициента внутреннего трения, построенные для соответствующих температур (рис. 4), т. е. для температур, одинаково отстоящих от

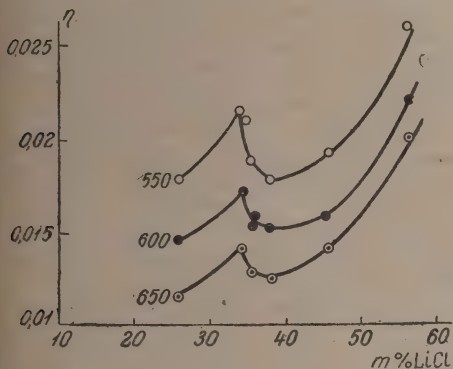


Рис. 3.

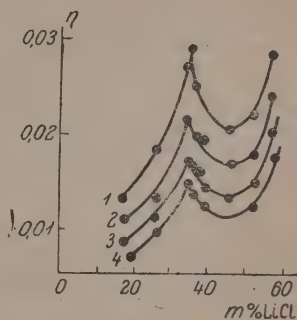


Рис. 4.

температур начала кристаллизации смесей, имеют для смесей указанного выше состава резкий максимум, который точно так же, как это имеет место в случае чистых изотерм внутреннего трения, по мере повышения температуры становится все более и более размытым.

В связи с тем, что нам не удалось измерить коэффициент внутреннего трения в смесях богатых хлористым магнием, в настоящее время, к сожалению, ничего нельзя сказать в отношении химического соединения брутто формулы  $2MgCl_2$ .

Далее замечаем следующее. Такое обстоятельство, как, например, сильное понижение скорости процесса гидролиза хлористого магния в смесях с хлористым литием по сравнению со случаем чистого хлористого магния дает возможность предполагать, что образование химического соединения  $(2KCl) \cdot MgCl_2$  связано с очень сильным понижением концентрации ионов  $Mg^{++}$ .

С этой точки зрения можно рекомендовать ведение технического процесса электролиза расплавленного карналлита при температурах, все же более или менее значительно превышающих температуры начала кристаллизации, ибо при этих температурах концентрация ионов  $Mg^{++}$  повышается за счет диссоциации хим. соединения  $(2KCl) \cdot MgCl_2$  на свои компоненты, что уменьшает вероятность выделения на катоде металлического калия, ничтожная примесь которого к металлической магнии считается абсолютно недопустимой.

Поступило в Редакцию  
14 июля 1934 г.

## ДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ НА МЕРКУРОХЛОРИД

Я. Фиалков и Н. Човник

Институт химии Киевской ВУАН

1. Первый из нас в работе „Действие роданидов на меркуросоли“<sup>1</sup> показал, что при действии роданистого калия на меркуросоли последние количественно-падаются по схеме  $\text{Hg}_2^{++} \rightleftharpoons \text{Hg}^{++} + \text{Hg}$  с выделением металлической ртути и образованием комплексной соли калиймеркурийроданид.

Механизм действия роданистого калия на меркуросоли (а также и на меркурохлорид) и причина распада меркуросолей при действии роданида оставались неизменными.

Можно было допустить, что основной причиной являются: 1) стойкость комплекса роданида с  $\text{Hg}^{++}$ -солью, который образуется по вышеуказанной схеме при распаде меркуросолей, и 2) нестойкость меркуророданида, который может образоваться при реакции между меркуросолью и роданидом калия.

Чтобы выяснить эти вопросы, нужно было исследовать действие на меркуросоли различных галогенидов, выявить, какие из них действуют более интенсивно, сравнить их действие с константами стойкости комплексов  $\text{Hg}^{++}$ -солей с соответствующими галогенидами, а также и со стойкостью тех меркурогалогенидов, которые могут образовываться в результате обменной реакции:



Подобных данных в химической литературе мы не нашли. Поэтому было решено исследовать действие на меркурохлорид различных галогенидов, а именно:  $\text{N}$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$ .

2. Для исследования брали химически-чистый меркурохлорид, содержащий, по данным анализа, около 100% и химически-чистые  $\text{KCN}$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$ .

Сначала были проведены качественные опыты. Для этого к навескам меркурохлорида 0,3—0,5 г приливали раствор галогенидов калия разной концентрации в таком количестве, которое содержало бы в себе 4 моля галогенида на моль  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Когда распад меркурохлорида был незаметен, брали большое количество галогенида калия. После взбалтывания фильтровали и в фильтрате открывали действие сероводорода.

Качественные опыты показали, что достаточно взять 0,01 н. раствор  $\text{KCN}$ , чтобы при действии на  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  можно было заметить капли ртути. При нагревании весь осадок превращался в капли ртути. Роданид разлагает меркурохлорид аналогично  $\text{KCN}$ —в концентрации 0,02 н. Для того чтобы обнаружить ионы ртути в фильтрате от действия  $\text{KJ}$  на  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , необходимо брать 0,04 н. раствор; ионы ртути появляются лишь тогда, когда действуют 2 н. раствором иодистого калия.  $\text{KBr}$  и  $\text{KCl}$  разлагают  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  весьма слабо. Для того чтобы обнаружить ионы ртути в фильтрате, необходимо брать 0,5 н. раствор  $\text{KBr}$  и 1 н.  $\text{KCl}$ .



Таким образом уже качественные опыты показывают, что исследованные нами галогениды калия по их действию на меркурохлорид можно разместить в такой ряд: KCN, KCNS, KJ, KBr, KCl.

Следует отметить, что при действии насыщенным раствором  $TiCl$  на  $Hg_2Cl_2$  фильтрате также можно обнаружить ионы ртути.

Для количественного изучения действия галогенидов калия на меркурохлорид был применен следующий метод. В эрленмейеровскую колбочку помещалась навеска  $Hg_2Cl_2$ , к которой приливали раствор галогенида калия различной концентрации. После взбалтывания и отстаивания в случаях полного разложения (не было заметно белого порошка  $Hg_2Cl_2$ , а вся масса состояла из тяжелого серого порошка и капель ртути) ртуть отфильтровывалась через фильтр Шотта G4, промывалась водой до исчезновения реакции на соответствующий галогенид, далее спиртом и эфиром, высушивалась при  $40-50^\circ$  до постоянного веса и взвешивалась. Для проверки весовых определений в некоторых случаях ртуть на фильтре растворялась в теплом  $HNO_3$  и определялась роданометрически. Если же не было полного разложения, то вся ртуть определялась в фильтрате объемным путем.

#### а) Действие KCN на $Hg_2Cl_2$

Предварительные количественные определения показали, что для полного разложения  $Hg_2Cl_2$  достаточно брать 0,3-молярный раствор KCN и 3 моля KCN на 1 моль  $Hg_2Cl_2$ .

KCN в фильтрате определяли ацидиметрически. Оказалось, что одна треть цианида непосредственно оттитровывается раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа. Остальное количество—после добавления KJ. В табл. 1 приведены результаты действия KCN на  $Hg_2Cl_2$ . (Для сокращения статьи во всех таблицах показаны лишь некоторые данные, наиболее часто повторяющиеся из большого числа проведенных нами опытов.)

ТАБЛИЦА 1  
Действие KCN на  $Hg_2Cl_2$

№ п/п	Навеска $Hg_2Cl_2$	Количество молей KCN на 1 моль $Hg_2Cl_2$	Концентр. KCN	Сколько должно было выдел. ртути	Сколько фактически выделилось	%
1	2,2832	3	0,3 мол.	0,9702	0,9503	97,95
2	2,1899	3	0,3 "	0,9263	0,9040	97,60
3	2,0737	3	0,3 "	0,8844	0,8572	97,15
4	2,1519	3	0,3 "	0,9195	0,8990	97,77

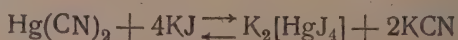
Полученные результаты подтверждают, что KCN полностью разлагает  $Hg_2Cl_2$  в концентрации 0,3 молярной и в количестве 3 молей на 1 моль  $Hg_2Cl_2$  по такой реакции:



Образующийся при этом комплекс частично диссоциирует по схеме:



KCN титруется раствором HCl непосредственно, а  $Hg(CN)_2$  после прибавления избытка KJ и перехода в  $KCN$ :



### 6) Действие KCNS на $Hg_2Cl_2$

Для полного изучения действия KCNS на  $Hg_2Cl_2$  были проведены 2 серии опытов.

1) На  $Hg_2Cl_2$  действовали растворами KCNS разной концентрации (1-, 1,5- и 4 молярной), беря одинаковое количество молей KCNS на 1 моль  $Hg_2Cl_2$ , а именно 4 моля.

2) Раствор KCNS брали одинаковой концентрации—одномолярный, а количество молей KCNS на 1 моль  $Hg_2Cl_2$  меняли от 4 до 5,2.

Таким образом в первом случае изменялась концентрация KCNS, количество молей его, приходящееся на 1 моль  $Hg_2Cl_2$ , оставалось постоянным.

В другом случае концентрация KCNS оставалась постоянной, а количество молей его на 1 моль  $Hg_2Cl_2$  все время менялось.

Количество ртути, выделявшейся в результате распада  $Hg_2Cl_2$ , определяли весовым путем—в случаях полного разложения, или объемным путем в фильтрате, если распад был неполным. В этих случаях ртуть осаждали раствором KOH, осадок  $HgO$  после фильтрования и промывания растворяли в  $HNO_3$  и титровали дитометрически.

Табл. 2 показывает результаты действия KCNS на  $Hg_2Cl_2$ .

ТАБЛИЦА 2

№ п/п	Навеска $Hg_2Cl_2$	Колич. молей KCNS на 1 моль $Hg_2Cl_2$	Концентр. KCNS	Сколько должно было выдел. ртути	Сколько фактически выделилось	%
-------	--------------------	--	----------------	----------------------------------	-------------------------------	---

Действие на  $Hg_2Cl_2$  растворов KCNS разной концентрации

1	3,3632	4,4	1 мол.	1,4290	1,3106	91,43
2	3,4910	4,4	1,5 "	1,4833	1,4300	96,41
3	3,8700	4,4	2 "	1,6444	1,6286	99,0

Действие на  $Hg_2Cl_2$  растворов KCNS одинаковой концентрации

1	2,8412	4,0	1 мол.	1,2070	1,0610	87,89
2	3,3632	4,4	1 "	1,4290	1,3106	91,43
3	3,0240	4,8	1 "	1,2849	1,2790	99,70
4	3,0980	5,2	1 "	1,3155	1,3120	99,7

Из табл. 2 видно, что KCNS количественно разлагает  $Hg_2Cl_2$ , если взять 4 молярный раствор и 4,4 моля KCNS на 1 моль  $Hg_2Cl_2$ , или однонормальный раствор и 4,8 моля.

Из этих данных можно было бы сделать вывод, что образуется комплекс  $[Hg(CNS)_4]$  по реакции:



Этот комплекс должен быть недостаточно стойким, поскольку при попытке титровать избыток KCNS с помощью  $Hg(NO_3)_2$  или  $AgNO_3$  оттитровывается все количество взятого KCNS. Едкий натр даже в децинормальном растворе выделяет белый осадок окиси ртути из фильтрата после действия роданида, что, как известно, наблюдается у аналогичных цианидных или иодидных комплексов ртути.

Комплексы типа монороданида  $\text{Hg} \begin{matrix} \text{CNS} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  или трироданида  $\text{K}[\text{Hg}(\text{CNS})_3]$ , полученные

Розенгеймом и Коном, <sup>2</sup> тут образоваться не могут, так как эти соединения нерастворимы в воде, а при действии  $\text{KCNS}$  на  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  образуется прозрачный раствор с осадком чистой ртути.

Возможно образование комплекса со смешанным анионом



на существование которого указывает Вейланд. <sup>3</sup>

Гросман, <sup>4</sup> рассматривая вопрос о действии  $\text{KCNS}$  на  $\text{HgCl}_2$  сравнительно с действием на  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , приходит к выводу, что из  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{KCNS}$  образуется двойная растворимая соль. Оставляя пока открытым вопрос о составе роданидного комплекса, образующегося в изученных нами условиях, мы можем отметить лишь только то, что этот комплекс должен быть значительно менее стоек, нежели иодидный, а следовательно, и цианидный.

### в) Действие $\text{KJ}$ на $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Изучение количественного действия  $\text{KJ}$  на  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  мы проводили аналогично изучению действия  $\text{KCNS}$ . При приливании к  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  раствора  $\text{KJ}$  сперва происходит реакция двойного обмена с образованием зеленого осадка  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , который при взбалтывании превращается в серый порошок ртути. Часть мелкоизмельченного  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  окрашивает раствор в зеленый цвет. В опытах, при которых наблюдалось полное разложение  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , ртуть определялась весовым путем. В случаях неполного разложения ртуть определяли в фильтрате по Руппу. <sup>5</sup> Количество молей  $\text{KJ}$  на 1 моль  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  пришлось увеличить до 5,2 против 4,4 для  $\text{KCNS}$ , так как при меньшем количестве молей невозможно было достичь полноты разложения  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  даже при насыщенных на холоду растворах  $\text{KJ}$ . Избыток взятого  $\text{KJ}$  оттитровывал раствором сулемы. <sup>6</sup>

Результаты действия  $\text{KJ}$  на  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№ п/п	Навеска $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Колич. молей $\text{KJ}$ на 1 моль $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Концентр. $\text{KJ}$	Сколько должно было выдел. ртути	Сколько фактически выделилось	%
----------	-------------------------------------	--	--------------------------	---	-------------------------------------	---

#### Действие на $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ растворов $\text{KJ}$ разных концентраций

1	3,8200	5,2	1,5 мол.	1,6230	1,5350	94,58
2	3,8146	5,2	2 "	1,6210	1,5450	95,09
3	3,6510	5,2	3 "	1,5510	1,5080	97,23
4	3,7563	5,2	4 "	1,5960	1,5532	97,87

#### Действие на $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ растворов $\text{KJ}$ одинаковой концентрации

1	3,2790	4	1 мол.	1,3936	0,8490	61,9
2	3,2440	5,6	1 "	1,3802	1,2931	91,57
3	4,0424	6	1 "	1,7180	1,6891	98,32
4	2,9560	6,4	1 "	1,2560	1,2340	98,33

Таким образом  $\text{KJ}$  на холоду количественно разлагает  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , если взять трехмолярный раствор его и 5,2 моля на 1 моль  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  или одномолярный раствор 6 молей  $\text{KJ}$  на 1 моль  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$



г) Действие KBr и KCl на  $Hg_2Cl_2$ 

Изучение действия KBr и KCl на  $Hg_2Cl_2$  мы производили при нагревании. Результаты определяли в фильтрате по Руппу после добавления иодистого калия. Бл. 4 показывает результаты действия KBr и KCl на  $Hg_2Cl_2$ .

ТАБЛИЦА 4

№ п/п	Навеска $Hg_2Cl_2$	Колич. молей KBr или KCl на 1 моль $Hg_2Cl_2$	Концентр. KBr или KCl	Сколько должно было выдел. ртути	Сколько фактически выделилось	%
----------	-----------------------	---	-----------------------------	---	-------------------------------------	---

 Действие KBr на  $Hg_2Cl_2$ 

1	3,5536	5,2	2 мол.	1,5109	0,1085	7,02
2	3,7396	5,2	3 "	1,5890	0,1757	10,05
3	3,7158	5,2	4 "	1,5790	0,4599	29,13
4	3,7590	5,2	5 "	1,5970	0,5315	33,28
5	3,6330	5,2	6 "	1,5437	1,0213	66,16

 Действие KCl на  $Hg_2Cl_2$ 

1	3,6060	5,2	1 мол.	1,5322	0,0313	2,0
2	5,2503	5,2	3 "	2,8080	0,1720	6,75
3	6,6820	5,2	5 "	2,8390	0,4154	14,63

Если взять насыщенный при нагревании раствор KBr и долго кипятить с меркурохлоридом, то можно достигнуть и полноты разложения (выделение тяжелого осадка или капелек ртути. Полного разложения  $Hg_2Cl_2$  невозможно достигнуть даже при наибольших концентрациях KCl и нагревании.

3. Результаты количественного изучения действия галогенидов калия на меркурохлорид ясно подтверждают тот же самый ряд галогенидов, который был ранее установлен качественными опытами.

Возможно дать следующие пояснения причине разложения меркуросолей от действия галогенидов щелочных металлов.

а) Каждая меркуросоле находится в равновесии с продуктами своего распада

$Hg_2^{++} \rightleftharpoons Hg^{++} + Hg$ . Полнота разложения, таким образом, и сдвиг равновесия по мнению Абега и Гей 7 зависят от уменьшения концентрации  $Hg^{++}$ -ионов вследствие аномальной диссоциации, малой растворимости или комплексобразования.

Если допустить, что во всех случаях образуются комплексы одного типа  $[HgX_4]$ , то большая полнота разложения  $Hg_2Cl_2$  должна наступить от того галогенида калия, который приводит к образованию более стойкого комплекса с наименьшей константой распада (константой нестойкости). В этом случае ряд галогенидов по отношению к  $Hg_2Cl_2$  должен совпадать с рядом величин констант распада соответствующих комплексов. Константы распада комплексных ионов таковы:

$$[Hg(CN)_4]'' = 4 \cdot 10^{-41}$$

$$[HgJ_4]'' = 5 \cdot 10^{-31}$$

$$[Hg(CNS)_4]'' = 1 \cdot 10^{-22}$$

$$[HgBr_4]'' = 2,2 \cdot 10^{-22}$$

$$[HgCl_4]'' = 6 \cdot 10^{-17}$$

Поэтому галогениды надо было бы разместить в такой ряд:



В действительности же наши опыты не подтвердили этого. Прежде всего, K и KCNS поменялись местами. Кроме того, хотя константы распада комплексов  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  и  $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$  весьма близки, однако KCNS разлагает  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  при значительно меньших концентрации и избытке, нежели KBr.

Поэтому необходимо прийти к выводу, что при изучаемых нами процессах комплексообразование и стойкость комплексов имеют несомненно большое, но не исключительное и не решающее значение.

б) По нашему мнению весьма важное значение имеет также и другой из факторов, указанных в начале этой статьи, а именно большая или меньшая стойкость различных меркуросолей.

При действии галогенидов щелочных металлов на меркуронитрат образуются, как известно, соответствующие меркурогалогениды. Точно так же необходимо допустить, что при взаимодействии  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  с различными галогенидами (кроме хлорида) прежде всего происходит реакция обмена, причем  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  переходит в соответствующий иной меркурогалогенид во всех тех случаях, когда последний менее растворим, нежели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Меркурогалогенид, образовавшийся в результате двойного обмена, разлагается на  $\text{HgX}_2 + \text{Hg}$ , а  $\text{HgX}_2$  уже образует комплекс с избытком КХ. Чем менее стойка образовавшаяся меркуросоль, тем сильнее происходит разложение  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  от действия галогенида калия (помимо стойкости образующегося далее комплекса).

Если исходить из последнего допущения, то наиболее сильно должны разлагать меркурохлорид те галогениды, которые приводят к образованию менее стойких меркуросолей, как  $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{CNS})_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ .

Как известно,  $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$  получить невозможно,  $\text{Hg}_2(\text{CNS})_2$  получить весьма трудно. В Gmelin-Kraut's, Handbuch, B. V, 861 (1912) относительно возможности получения  $\text{Hg}_2(\text{CNS})_2$  приведены противоречивые сведения.\* Что касается  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , то хотя эта соль весьма нестойкая, однако получить ее сравнительно нетрудно.  $\text{Hg}_2\text{V}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  сравнительно с иными меркурогалогенидами значительно более стойки. Этими свойствами меркурогалогенидов и возможно пояснить приведенный выше ряд галогенидов калия в отношении их действия на меркуросоли.

Необходимо указать, что Э. Цаппи<sup>9</sup> в работе о меркуронитрате как новом реагенте на новую энольную форму показал, что среди многих органических соединений с энольной формой или с двойными связями, обладающих свойством выделять ртуть из меркуронитрата, имеются также и роданистые соединения. Возможно, этим необходимо было бы объяснить такую исключительную способность роданида калия в отношении действия на меркуросоли. Однако, принимая во внимание, что родан ( $\text{CNS}$ )<sub>2</sub>, как это показали различные исследователи, имеет много схожего с галогенами, а родан-ион  $\text{CNS}'$  — с галоген-ионами, мы считаем возможным не различать характер и причину действия роданида калия на меркуросоли от характера действия иных галогенидов.

Значительную нестойкость некоторых меркурогалогенидов возможно объяснить деформирующим действием  $\text{Hg}_2^{++}$ -ионов на галоген-ионы. По данным Фаяна<sup>8</sup>  $\text{Hg}^{++}$ -ионы имеют значительную деформирующую способность. В то же время циан-, родан- и иод-ионы должны принадлежать к ионам, легко деформирующимся. Об этом свидетельствуют свойства купри-солей, наиболее нестойкими из которых являются как раз соли с теми же анионами, с которыми меркурокатион образует также весьма нестойкие соединения. На эту аналогию между соответствующими купри- и меркуросолями с  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$  и  $\text{J}'$ -ионами указал Гроссман.<sup>8</sup>

\* Необходимо отметить, что эти данные не совпадают с мнением Гроссмана<sup>8</sup>, который считает, что стойкость меркурогалогенидов параллельна стойкости комплексов и меркуророданид своей стойкостью и растворимостью весьма близок к меркуробромиду.

Работами Фаянса весьма убедительно доказана связь нестойкости купри-солей явлениями деформации. Точно так же эти явления деформации должны приводить распаду аналогичных меркуросолей.

В результате деформации электронных оболочек галоген-ионов ослабляется связь Hg-атома с  $\text{Hg}^{++}$  в комплексном катионе меркуросолей  $[\text{Hg} \dots \text{Hg}^{++}]$  вследствие этого меркуросоли распадаются на ртуть и меркуросоли.

### Выводы

1. Изучено действие на меркурохлорид различных галогенидов калия.
2. Во всех случаях наблюдается разложение меркурохлорида с выделением металлической ртути и образованием растворимых комплексных соединений. Степень разложения  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  определена по количеству ртути, выделившейся из  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  или решедшей в растворимый комплекс.
3. Найдено, что по силе своего действия на  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (по степени разложения) изученные нами галогениды надо расположить в такой ряд: KCN, KCNJ, KJ, KBr, KI.
4. Основной причиной различия в действии галогенидов на меркурохлорид следует считать различную нестойкость тех меркурогалогенидов, которые образуются в результате обменной реакции:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{KX} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Hg}_2\text{X}_2$  и далее распадаются на  $\text{Hg} + \text{HgX}_2$ .  $\text{HgX}_2$  образует комплекс с избытком галогенида калия.
5. Различная нестойкость меркурогалогенидов и распад последних могут быть объяснены явлениями деформации электронных оболочек галоген-ионов со стороны меркурокатиона, в результате чего ослабляется связь между атомом Hg и  $\text{Hg}^{++}$  в комплексном катионе меркуросолей  $[\text{Hg} \dots \text{Hg}^{++}]$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Фиалков, Ж. О. Х. 1, 1164 (1932). — 2. A. Rosenhein und. Cohn, Z. anorg. Chem. 27, 280 (1901). — 3. R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen, (1924). — 4. H. Grossman, Z. Electroch. 9, 736 (1903). — 5. E. Rupp, Ber. 39, 3702 (1906); 40, 3276 (1907). — 6. Kolthoff, Die Massanalyse, Bd. II, 281. — 7. Abegg's, Handbuch d. anorg. Ch. Bd. II, 599 (1905). — 8. H. Grossman, Z. anorg. Ch. 43, 368 (1905). — 9. Zappi, Bull. (4) 51, 54 (1932); Anales de la Asociacion Quimica Argentina XIX, 199.

Поступило в Редакцию  
17 июля 1934 г.



## УРАНОВЫЕ КОЛЛОИДЫ \*

## СООБЩЕНИЕ II

С. И. Дьячковский и М. Ф. Иванова

Лаборатория коллоидной химии Горьковского государственного университета

В нашем первом сообщении<sup>1</sup> мы отметили, что коллоидная химия урановых соединений еще слабо представлена в нашей литературе о коллоидах. Там мы привели два метода получения урановых коллоидов: первый метод Сциллярда,<sup>2</sup> в котором выступала на свет смесь водного раствора уксуснокислого уранила с эфиром, выпадавший осадок промывался водой, пептизировался раствором уранилнитрата и при этом получалась тонкая илистая суспензия.

Второй метод принадлежал Самсонову,<sup>3</sup> который восстанавливал хлористый уранил электролизом и получил при этом темноокрашенный, положительно заряженный золь, правда, весьма неустойчивый.

Нами тогда были воспроизведены опыты Самсонова, и мы доказали, что неустойчивость этого золя обусловлена неполной его гидратацией. Многократное промывание гидрата  $\text{H}_2\text{UO}_4$  водой всегда переводило его в суспензию. Там же одним из нас был разработан еще один метод получения урановых коллоидов — метод пептизации водой уранатов щелочных металлов.

Реакция образования коллоида по этому методу представляется идущей постепенно через усложняющиеся комплексы от  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  через  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{UO}_4$  к мицелл типа  $[\text{H}_2\text{O}(\text{UO}_3)\text{UO}_2(\text{OH})_2]_n$ , где колеблется от 20 до 40. Полученный нами электроотрицательный золь обладал большой уступчивостью; при обеднении водой он коагулировал, при взбалтывании с водой — опять переходил в устойчивую суспензию.

Таким образом была доказана обратимость процесса и роль воды как стабилизатора для данной системы. Целью настоящего исследования является разработка других методов синтеза коллоидных урановых соединений.

За отправную точку нами взят метод винной кислоты, разработанный в лаборатории проф. А. В. Думанского.<sup>4</sup> Метод этот заключается в реакции взаимодействия винной кислоты с гидроокисями тяжелых металлов. В качестве исходного материала берутся обычно хлориды металлов, переводящиеся затем действием щелочи в гидроокиси. Изучение этих золей показало, что в коллоидном состоянии находятся не только гидраты, но и какие-то соединения этих гидратов с винной кислотой. Последнее было доказано в нашей совместной с А. В. Думанским работе о виннокислых вольфрамовых коллоидах.<sup>5</sup>

В применении к урану метод винной кислоты должен дать вообще интересный материал. В самом деле, нам известно, что уран излучает  $\alpha$ -лучи; при этом, если нам необходимо воздействовать светом или потоком электронов на какой-либо атом, то необходимо, чтобы, например, бомбардирующие фотоны обладали бы такой энергией, чтобы могли не только сорвать внешний электрон или вырвать электрон из ядра, но чтобы этот электрон получил бы и какую-то скорость, т. е. энергию.

\* Работа доложена на заседании Горьк. хим. о-ва, 21, VI, 34.

излучающего электрона или фотона должна совершить работу отрыва электрона и придать электрону кинетическую скорость.

$$h\nu = p + \frac{mv^2}{2},$$

где  $p$  — работа, затраченная на отрыв электрона.

Величина пробега  $\alpha$ -частиц невелика, но когда мы имеем органическое химическое соединение радиоактивного вещества, то вследствие непосредственной близости излучающего элемента с огромной молекулой органического вещества мы должны всегда наблюдать неустойчивость этих соединений.

Таким образом высказать общее правило, что все органические соединения радиоактивных веществ будут неустойчивы, и второе — катализатором, ускоряющим разложение органического соединения, будет свет, т. е. все органические соединения радиоактивных веществ должны обладать фотоактивностью.

При этом, чем радиоактивнее элемент, тем фоточувствительнее должно быть органическое соединение, ибо на свету молекула получает уже количество энергии  $h\nu$ , а  $h\nu_{\text{эл.}} + Zh\nu_{\text{фот.}}$ , где  $Zh\nu_{\text{фот.}}$  количество квантов энергии фотонов света.

Применение метода винной кислоты в нашем случае затруднено почти полным отсутствием литературы о виннокислых соединениях урана.

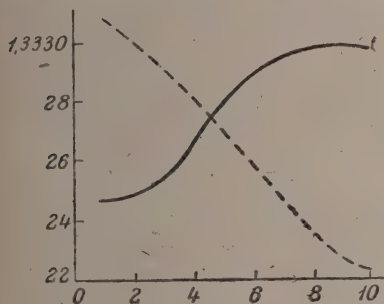


Рис. 1.

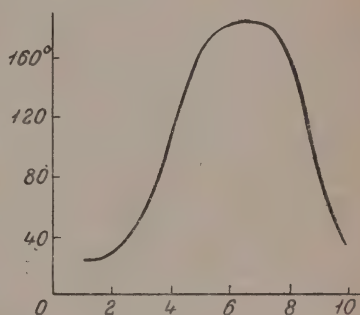


Рис. 2.

Гмелин-Краутс<sup>6</sup> приводит два возможных типа виннокислых соединений: I. Уранотартрат, которому Раммельсберг<sup>7</sup> приписывает формулу  $\text{U}_2\text{O}(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)_9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Метод получения этого соединения заключался в том, что на  $\text{UCl}_4$  действуют винной кислотой, полученный осадок промывается и высушивается; получается серо-зеленое некристаллизующееся вещество.

II. Уранилтартрат, описанный Итцигом,<sup>8</sup> который для этого соединения допускает возможным существование в трех типах: а) обезвоженный тип формулы  $\text{UO}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ; б) с 3 молекулами воды и в) неполное соединение.

В настоящей работе мы взяли два исходных вещества — углекислый уранаммоний и  $\text{UO}_3$ .

Углекислый уранаммоний должен был бы легко разрушаться винной кислотой, а более сильной кислотой, чем угольная.

Были приготовлены 0,1 н. растворы винной кислоты (Kahlb.) и углекислого уранаммония. Приготовлено было 10 растворов с одинаковым количеством 0,1 н. винной кислоты по 50  $\text{см}^3$  и с различным содержанием уранаммония: в 1-м растворе — 2  $\text{см}^3$  уранаммония, во 2-м — 10  $\text{см}^3$ , в 3-м — 20  $\text{см}^3$  и т. д. до 10-го, в котором было 90  $\text{см}^3$  уранаммония.

Эффект Тиндаля наблюдался с 5-го раствора, достигал наибольшей интенсивности в 7-м, исчезая совершенно к 10-му. Рефрактометрия системы дала кривую (рис. 1), которая показывает высшую точку в 7—8 растворах, сохраняя в дальнейшем постоянное значение.

Удельное вращение показывает максимум угла вращения в 5-м, 6-м и 7-м растворах, что говорит о наличии здесь каких-то соединений винной кислоты с ураном (см. рис. 2), тем более что с 7-го раствора мы наблюдаем и постоянную рефракцию

ТАБЛИЦА 1

№ раств.	Колич. $\text{см}^3$ 0,1 н. $[\text{UO}_2\text{CO}_3](\text{NH}_4)_4$ в $50 \text{ см}^3$ 0,1 н. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	$d$	$n$	$\alpha$	$[\alpha]_D^{18}$
1	2	1,001706	1,33249	-0,5	24,00
2	10	1,002084	1,33249	0,5	23,99
3	20	1,002515	1,33255	1,2	57,55
4	30	1,002854	1,33265	2,0	95,88
5	40	1,003143	1,33280	3,8	182,12
6	50	1,003312	1,33296	3,8	182,10
7	60	1,003559	1,33296	3,9	186,84
8	70	1,004109	1,33304	2,5	119,70
9	80	1,004604	1,33304	1,9	90,93
10	90	1,004879	1,33034	0,6	28,71

Определение вязкости в вискозиметре Оствальда дало весьма характерную кривую (рис. 3). При этом необходимо отметить, что здесь мы получили полное подтверждение высказанного нами правила о фотоактивности органических соединений элементов ряда уранарадия.

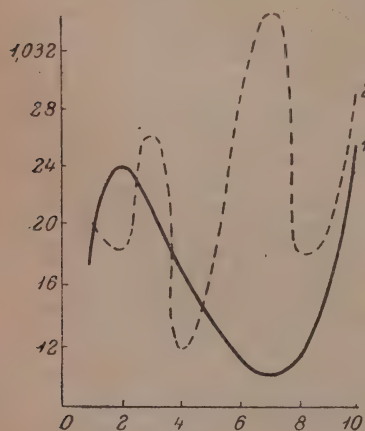


Рис. 3.

1-я кривая — через 10 дней  
2-я кривая — через 40 дней

ТАБЛИЦА 2

№ раств.	$\eta/\eta$	
	Через 10 дней	Через 40 дней
1	1,016329	1,02062
2	1,024309	1,018655
3	1,019828	1,026212
4	1,017493	1,011851
5	1,014277	1,021004
6	1,012049	1,011403
7	1,010015	1,013852
8	1,012911	1,018269
9	1,014582	1,018631
10	1,025395	1,029832

В темном помещении наши растворы имели желтый цвет, через месяц цвет перешел в оранжевый; когда мы воспроизвели этот опыт со свежеприготовленными растворами, то последние, будучи перенесены на свет, уже на второй день изменили свою окраску, и кривая вязкости свежеприготовленных растворов дала минимум вязкости на 7-м растворе, эти же растворы через 42 дня на 7-м растворе дали максимум вязкости (рис. 3).

При проверке, измеряя вязкость таких растворов через 10 дней и 40 дней, мы получали всегда как бы мультиплицирующую вязкость (табл. 2).

Так же интересно показали себя золи при изменении электропроводности. Растворы, стоявшие в темноте, с течением времени изменили свою электропроводность в сторону увеличения (рис. 4).



Растворы, стоявшие на свету, наоборот, с течением времени изменяли свою электропроводность в сторону уменьшения (см. рис. 5 и табл. 3 и 4).

Таким образом, на свету шло энергичное разрушение комплексных соединений, сперва шло коллоидообразование — получились коллоидные мицеллы, растворы окрашивались в оранжевый и бурый цвет, затем — в силу неустойчивости этих образований — шло их разрушение, электропроводность падала, в результате — через

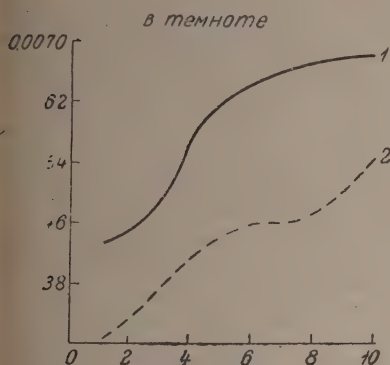


Рис. 4.

1-я кривая — через 64 дня  
2-я кривая — через 5 дней

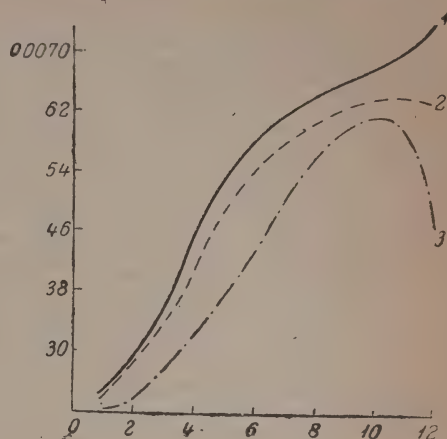


Рис. 5.

1-я кривая — через 1 день  
2-я кривая — через 8 дней  
3-я кривая — через 25 дней

месяца эти окрашенные растворы снова просветлели, но на дне сосудов везде появились илстые осадки, легко пептизирующиеся водой; здесь мы видим, что разрушение неустойчивого химического соединения дошло до конца.

Исследование илстых осадков продолжается.

Если же мы подвергали как свежеприготовленные растворы, так и окрашенные стариванию, то во всех случаях получали клееподобный осадок, без каких-либо

ТАБЛИЦА 3  
В темноте

в.	x	
	Через 5 дней	Через 64 дня
0,00316		0,00432
0,00333		0,00438
0,00375		0,00515
0,00419		0,00515
0,00448		0,00636
0,00465		0,00636
0,00441		0,00636
0,00455		0,00686
0,00522		0,00686
0,00550		0,00686

ТАБЛИЦА 4  
На свету

№	x		
	Через 1 сутки	Через 8 дней	Через 25 дней
раств.			
1	0,00248	0,00241	0,00227
2	0,00289	0,00261	0,00216
3	0,00306	0,00325	0,00318
4	0,00410	0,00401	0,00385
5	0,00526	0,00500	0,00412
6	0,00549	0,00550	0,00443
7	0,00602	0,00588	0,00507
8	0,00667	0,00611	0,00500
9	0,00593	0,00637	0,00522
10	0,00667	0,00653	0,00625
11	0,00667	0,00597	0,00574
12	0,00747	0,00642	0,00478

знаков кристалличности; таким образом это еще раз, после эффекта Тиндаля, подтвердило, что мы имеем дело с лиофильными коллоидами.

Во втором случае мы взяли за исходные вещества ту же винную кислоту и  $\text{UO}_3$  при этом воспользовались геометрическим методом треугольника, примененным к коллоидно-химическим построениям А. Б. Думанским.<sup>9</sup>

Метод этот заключается в том, что к раствору соли тяжелого металла сначала прибавляется какое-нибудь окси-соединение, после чего на полученную смесь действуют избытком щелочи, таким образом мы имеем здесь дело с системой, состоящей из трех компонентов. Эта система изображается А. В. Думанским в виде треугольника, на основании хорошо известного геометрического свойства равнобедренного треугольника, по которому сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки — есть величина постоянная, равная высоте треугольника:  $h_a + h_b + h_c = H$ .

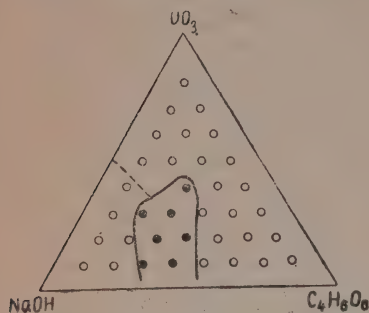


Рис. 6.

На основании этого количественный состав системы, изображенной точкой  $O$  будет равен сумме высот  $h_a, h_b, h_c$ , а эти высоты соответствуют количествам веществ:  $h_a$  соответствует количеству вещества  $A$ ,  $h_b$  —  $B$  и  $h_c$  —  $C$ .

Это приложимо к любой точке треугольника. Соотношение между компонентами различно, сумма же постоянна.

Нами были взяты  $\text{UO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Соотношения брались грамм-молекулярные.

Результаты, выраженные в диаграмме (рис. 6), показывают, что наибольший эффект в отношении образования золя дает часть треугольника, соответствующая малому содержанию  $\text{UO}_3$  и небольшому избытку  $\text{NaOH}$ . При большом количестве щелочи происходит коагуляция. Растворы золя при выпаривании также давали клееподобный осадок.

Эффект Тинделя слабо выражен. Таким образом, мы на основании этого можем предполагать, что и здесь имеем дело с лиофильными коллоидами.

### Выводы

1. Таким образом доказана возможность получения урановых коллоидов методом винной кислоты.
2. Полученные золи обладают ясно выраженными лиофильными свойствами.
3. Виннокислые соединения урана неустойчивы и фоточувствительны. На свет разлагаются.
4. Золи обладают высокой степенью дисперсности, ставящей их на грани с молекулярными растворами.
5. Выведено правило об общей неустойчивости органических соединений элементов ряда урана-радия.
6. Эти соединения должны обладать светочувствительностью.
7. Исследование продолжается.

Поступило в Редакцию  
26 июля 1934 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Дьячковский, Укр. хем. ж. II, 4, 34, 1926. — 2. Szillard, J. Chim. 5, 495, 636 (1907). — 3. Samsonoff, Koll. Zeit. 2, 96, 80 (1911). — 4. Думанский, Koll. Z. 48, 1 (1929); Ж. Р. Х. О. 62, (1930); 62 729 (1930). — 5. А. Думанский и С. Дьячковский, Koll. Z. 48, 1, 49 (1929). — 6. Gmelin-Krauts, Hdb. III, 1138 (1912). — 7. Imelsberg, Poggend. Ann. 59, 31 (1843). — 8. Itzig, Ber. 34, 3822 (1901). — 9. А. Думанский, Ж. Р. Х. О. 62 (1930); Ж. О. Х. 1 (1931); 2, 209 (1931).

ВЫТЕСНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ  
ВОДОРОДОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ И ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

СООБЩЕНИЕ I

ВЫТЕСНЕНИЕ Pd ИЗ РАСТВОРОВ  $\text{PdCl}_2$ 

В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv

Лаборатория общей химии Академии наук

## Введение

Все работы по вытеснению благородных металлов водородом, как правило, следовали те или иные практические цели, а именно: в большей части работ были задачи разделения благородных металлов или их отделения от примесей, например, работы Bunsen'a,<sup>1</sup> Brunner'a,<sup>2</sup> Böttger'a,<sup>3</sup> Russel'a,<sup>4</sup> Gore,<sup>5</sup> Н. Ипатьева<sup>6</sup> и др.; немногие авторы подходили к восстановлению благородных металлов водородом с точки зрения использования этих реакций для газо-го анализа — например Phillips,<sup>7</sup> Campbell и Hart<sup>8</sup> др. и, наконец, к этому типу практических работ можно отнести многочисленные работы по приготовлению коллоидных катализаторов восстановлением растворов благородных металлов водородом в присутствии различных пептизаторов — работы Raal'a<sup>9</sup> и др.

Несмотря на значительный экспериментальный материал, до сих пор остается открытым вопрос о механизме процессов восстановления растворов водородом. Характерно в этом отношении то обстоятельство, что ни один из упомянутых авторов не замечал промежуточных стадий при восстановлении растворов солей благородных металлов: отмечали, например, восстановление до черни Pt, Ir из растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  и этим ограничивались, совершенно не указывая на образование промежуточных соединений  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , которые являются довольно устойчивыми соединениями, которые по нашим наблюдениям всегда получаются. Никто не интересовался также вопросом о роли такого фактора, как диффузия  $\text{H}_2$  в раствор. Между тем этот вопрос, судя по немногим указаниям (Just и Kauko<sup>11</sup>), относящимся хотя бы к взаимодействию  $\text{H}_2$  с растворами благородных металлов, играет исключительно важную роль не только с точки зрения выяснения природы процессов в системах восстановления — газ, но и с точки зрения практической. Наконец, большой интерес представлял бы также и вопрос о скоростях восстановления водородом растворов солей металлов и о зависимости последовательности восстановления отдельных компонентов от их электрохимических свойств, от положения металла в ряду напряжений, от характера ионов, находящихся в растворе, и от окислительно-восстановительных потенциалов.

Из имеющихся в настоящее время работ не только невозможно получить ответы на указанные вопросы, но благодаря многообразию условий, при которых проводились эксперименты различными авторами, нельзя сделать также никаких выводов о механизме процессов восстановления благородных металлов водородом. Без выяснения же механизма процесса трудно ожидать достаточно ценных практических



результатов. Вот почему все попытки разделения благородных металлов при помощи восстановления их солей как водородом, так и другими восстановителями (Сид Аояма,<sup>12</sup> этилен — Ogburn und Brastow<sup>13</sup>) не дали хороших результатов. Исходя из этого, мы считали необходимым, не ставя непосредственной задачей разделение благородных металлов новым методом, выяснить, по возможности, механизм этих процессов сперва на простейших примерах восстановления отдельных металлов, затем на примерах бинарных смесей с тем, чтобы в дальнейшем перейти к более сложным системам.

Основные вопросы, которые интересовали нас в первую очередь, можно формулировать таким образом:

I. Какими факторами определяется скорость восстановления в системах жидкого газа — газ и, в частности, какова роль диффузии  $H_2$ .

II. Какое влияние оказывают выделяющиеся в процессе восстановления растворенные металлы на дальнейший ход процессов восстановления.

III. Какова зависимость между положением металлов в ряду напряжений и очередностью их восстановления водородом из смесей растворов солей.

IV. Каков механизм и последовательность восстановления благородных металлов из смесей растворов их солей.

Под углом зрения этих вопросов и ставились все наши эксперименты.

О восстановлении Pd в литературе имеются разноречивые данные: так, Aberg<sup>20</sup> указывает, что водород стоит в ряду напряжений слишком близко к Pd, чтобы можно было ожидать осаждения последнего газом; в кислых растворах осаждение даже при нагревании незначительно.  $H_2$  под давлением не оказывает никакого влияния в этом отношении. Большинство же авторов, указывая на возможность полного выделения Pd-черни при пропускании  $H_2$  в раствор  $PdCl_2$ , дают совершенно противоречивые данные о скоростях этого процесса. Так, Бунзен<sup>1</sup> осаждал благородные металлы из раствора водородом для освобождения их от всех содержащихся в растворе примесей, причем полное вытеснение происходило в  $100^\circ$  в течение 5—6 дней и в первую очередь осаждались, главным образом Pt и Pd.

Гоге<sup>5</sup> указывает, что для полного осаждения  $PdCl_2$  из разбавленного раствора  $PdCl_2$  необходимо пропускать  $H_2$  в течение 24 часов.

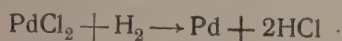
Другие авторы обычно ограничиваются указанием на то, что Pd более или менее быстро или медленно как на холоду, так и при  $100^\circ$  восстанавливается действием  $H_2$  на растворы  $PdCl_2$ . Как правило не имеется указаний не только о скорости, но и об условиях опыта: о концентрации, о температуре, о скорости пропускания  $H_2$ , о размешивании, о примесях и пр. Во всяком случае, на основании имеющихся указаний, можно утверждать, что во всех работах скорость процесса определялась в первую очередь скоростью доступа  $H_2$  в раствор и что ни в одном случае не было „гомогенности“ процесса в смысле течения его по всему объему раствора. Не являются исключением в этом отношении также работы сотрудников В. Н. Ипатьева, которые хотя и проводились под высоким давлением, но в обыкновенных бомбах без размешивания, в результате чего реакция происходила начиная с верхних слоев, постепенно достигая более низких слоев по мере медленной диффузии водорода. Единственные авторы, добившиеся гомогенности во взаимодействии  $H_2$  с растворами  $KMnO_4$ , Just и Kauko,<sup>11</sup> указывают на то, что определяющую скорость процесса роль играет диффузия  $H_2$  в жидкость даже при малых скоростях восстановления  $KMnO_4$  водородом. Еще более важной роли диффузии следует ожидать при взаимодействии такого легко восстанавливающегося раствора, как  $PdCl_2$ .

И, действительно, наши предварительные опыты в обыкновенных бомбах Ипатьева без мешалки наглядно показывают, как проходит процесс восстановления раствора  $PdCl_2$  водородом под давлением в 10 атм.; сперва появляется белый металл в виде черни на поверхности раствора, затем начинает изменяться цвет верхних слоев жидкости от бурого через желтый до бесцветного по мере восстано-

$\text{PdCl}_2$  в верхних слоях. В результате получается градиция цветов, характеризующая постепенную диффузию  $\text{H}_2$  в жидкость: бесцветный раствор наверху, желтый — в середине и бурый внизу.

Полное осаждение Pd из раствора, благодаря медленной диффузии  $\text{H}_2$  в жидкость, происходит при комнатной температуре в течение 3 суток. Исходя из этого, наша задача была подыскание равномерного течения реакции между газом и жидкостью по всему объему последней.

# 1. Роль размешивания и автокатализа в реакции



В целях создания условий „гомогенности“ в смысле равномерного течения реакции по всему объему мы, во-первых, повышали давление  $\text{H}_2$  и размешивали раствор под давлением и, во-вторых, распыляли  $\text{H}_2$  пропусканием его через пористую пластинку и энергично размешивали смесь.

Методика экспериментов в 1 случае под повышенным давлением состояла в следующем: исходный раствор  $\text{PdCl}_2$  наливался в стеклянный стакан и помещался в автоклав со стеклянной мешалкой.

Автоклав ставился в масляный термостат и нагревался до  $25^\circ$ . Затем давалось давление  $\text{H}_2$  и через определенное время после впуска  $\text{H}_2$  автоклав разряжался, осажженный Pd отфильтровывался и взвешивался после высушивания или прокаливания в токе  $\text{H}_2$ . Конечными опытами определялось также количество Pd, оставшееся в растворе.

Метод работы во втором случае. — Опыты при атмосферном давлении проводились с такими же самыми растворами, которые применялись и при опытах под давлением. Методика работы была следующая: в 1-литровый стакан наливалось от 200 до 500  $\text{см}^3$  исходного

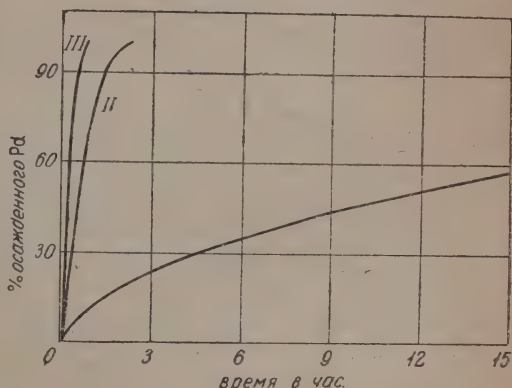


Рис. 1.

$\text{PdCl}_2$ , стакан закрывался пробкой с отверстиями, во-первых, для стеклянной мешалки, представляющей воронку с мелкими отверстиями и, во-вторых, для газоотводящей трубки, оканчивающейся на середине дна реакционного сосуда круглой пористой пластинкой от тигля Шотта, через которую впускался  $\text{H}_2$  со скоростью до 25 л в час. Скорость размешивания была от 1000 до 1500 об./мин. Стакан находился во время опыта в водяном термостате при  $25^\circ$ . После опыта смесь фильтровалась, высушенный или прокаленный в токе  $\text{H}_2$  осадок Pd взвешивался, в нескольких порциях фильтрата определялось количество  $\text{PdCl}_2$  осаждением  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  с последующим прокаливанием этих осадков в  $\text{H}_2$  и взвешиванием Pd. Результаты опытов сведены в табл. 1, 2 и 3 и представлены на соответствующих кривых. Ошибки опытов, благодаря потерям на мешалке и т. п., были  $\pm 2\%$ .

Из приведенных данных прежде всего следует, что скорость реакции  $\text{PdCl}_2$  при прочих равных условиях зависит от скорости диффузии  $\text{H}_2$  в жидкость: размешивания даже под давлением  $\text{H}_2$  реакция идет очень медленно, так как протекает не по всему объему одновременно, а лишь по мере диффузии газа в жидкость. Нет также гомогенности и в опытах под давлением в 10 атм. при размешивании со скоростью 500—600 об./мин., хотя размешивание очень сильно ускоряет реакцию: вместо 70 час. для полного осаждения без размешивания требуется только  $2\frac{1}{2}$  часа при размешивании при тех же самых прочих условиях опыта.

ТАБЛИЦА 1

Объем раств. см <sup>3</sup>	Концентр. раств. PdCl <sub>2</sub> н.	Концентр. HCl н.	Давл. H <sub>2</sub> в атм.	Продолж. опыта в час.	% вытесн. Pd-черни	Примечание
10	0,1	0,2	10	2	20	Раствор бурый внизу, желтый наверху.
10	0,1	0,2	10	15	58	Тонкий слой, в верху бесцветный и внизу желтый, бурый.
10	0,1	0,2	10	24	73	Слой бесцветного раствора увели- чивается, вни- же желтый.
10	0,1	0,2	10	45	93	
10	0,1	0,2	10	70	100	Весь раствор сле опыта б цветный.

ТАБЛИЦА 2

Восстановление раствора PdCl<sub>2</sub> водородом при 25° и давлении 10 атм.  
в автоклаве с размешиванием в 500—600 об./мин.

Объем раств. см <sup>3</sup>	Концентр. PdCl <sub>2</sub> н.	Концентр. HCl н.	Давлен. H <sub>2</sub> в атм.	Продолж. опыта в мин.	% осажд. Pd	K <sub>1</sub> (по автокат. ур-нию)	K <sub>2</sub> (по ур-н мономо. реакции)
100	0,1	0,2	10	15	9	0,0014	0,0063
100	0,1	0,2	10	30	28	0,0012	0,0101
100	0,1	0,2	10	45	51	0,0010	0,0158
100	0,1	0,2	10	60	63	0,0009	0,0164
100	0,1	0,2	10	105	95	—	—
100	0,1	0,2	10	150	100	—	—

ТАБЛИЦА 3

Восстановление раствора PdCl<sub>2</sub> при 25° при атм. давл. H<sub>2</sub> с распы-  
лением через шоттовскую пластинку и с размешиванием  
около 100 об./мин.

Объем раств. см <sup>3</sup>	Концентр. PdCl <sub>2</sub> н.	Концентр. HCl н.	Давл. H <sub>2</sub> в атм.	Продолж. опыта в мин.	% охлад. Pd	K <sub>1</sub> , рассчиты- ур-нию ав- катал. реак-
250	0,1	0,2	1	15	19	0,00215
400	0,1	0,2	1	15	20	0,00230
500	0,1	0,2	1	15	18	0,00210
500	0,1	0,2	1	20	49	0,00228
500	0,1	0,2	1	30	84	0,00213
500	0,1	0,2	1	45	95	—
500	0,1	0,2	1	60	100	—
500	0,01	0,2	1	15	100	—
500	0,01	0,2	1	15	100	—



о ускорение обуславливается, повидимому, не только за счет насыщения всего объема жидкости водородом, но также за счет автокаталитического действия черни, выделяющейся в процессе. Предположение об автокаталитическом характере реакции мы сделали прежде всего на том основании, что Pd-чернь является хорошим катализатором при гидрогенизации органических и даже неорганических веществ, благодаря активированию молекулярного  $H_2$  при адсорбции на Pd. Если наша реакция автокаталитическая, то скорость процесса пропорциональна не только концентрации реагирующих веществ, но пропорциональна также количеству получающегося в процессе катализатора. Так как все реакции вытеснения металлов водородом из растворов являются реакциями 1 порядка, то можно было предполагать, что скорость нашей реакции должна подчиниться уравнению

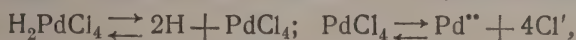
$$K = \frac{1}{at} \ln \frac{ax}{a-x}$$

$a$  — концентрация  $PdCl_2$ ,  $x$  — количество продукта реакции — Pd-черни. При увеличении количества Pd-черни в ходе реакции будет расти и скорость. С этой точки зрения станет понятным, что для равномерного и воспроизводимого хода реакции в нашей среде газ — жидкость — твердое вещество необходимым условием является как насыщение жидкости водородом, так и равномерное распределение жидкости всей Pd-черни. В противном случае, когда различная часть выделившейся черни будет находиться при недостаточном размешивании на дне сосуда, не будет участвовать в реакции, условия для равномерного течения реакции будут отсутствовать.

Как видно из табл. 2, при недостаточно энергичном размешивании  $K$ , рассчитанные по уравнению мономолекулярной реакции ( $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ ) растут в ходе реакции, константы же, рассчитанные по уравнению автокаталитической реакции, уменьшаются к концу реакции. Если же рассчитать  $K$  скорости при более быстром размешивании (около 1000 об/мин.), то получается вполне удовлетворительная величина констант при расчете по автокаталитическому уравнению. Автокаталитический характер реакции  $PdCl_2 + H_2 \rightarrow Pd + 2HCl$  доказан также непосредственным наблюдением Pd-черни к исходному раствору  $PdCl_2$ , что вызывает значительное увеличение скорости реакции.

## 2. Восстановление Pd из смесей $PdCl_2$ кислотами

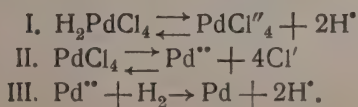
1.  $PdCl_2 + HCl$ . Исходя из того, что в растворе  $PdCl_2$  на ряду с недиссоциированными молекулами в равновесии находятся следующие вещества:



можно ожидать перемещения равновесия в сторону уменьшения концентрации ионов  $Pd^{++}$  и увеличения  $PdCl_4$  и  $H_2PdCl_4$  при добавке соляной кислоты к раствору  $PdCl_2$ .

Сильную катодную поляризацию при электролизе солянокислых растворов благородных металлов Grube с сотрудниками, Stelling,<sup>16</sup> Rudolph<sup>17</sup> объясняют уменьшением концентрации ионов соответствующих платиновых металлов, так как наличие  $HCl$  сдвигает равновесие  $PdCl_4 \rightleftharpoons Pd^{++} + 4Cl'$  справа налево.

Восстановление растворов хлоридов благородных металлов идет по схеме  $K + H \rightarrow Me + HX$  и сводится по существу к процессу разряда ионов металла нейтрального атома за счет электронов водородного атома. Поэтому процессы, происходящие при восстановлении растворов  $PdCl_2$  водородом, проще всего представить по аналогии с процессами, происходящими при электролизе, следующим образом:



При увеличении концентрации  $\text{Cl}'$  смещение равновесия в сторону образования  $\text{PdCl}''_4$  должно уменьшить концентрацию  $\text{Pd}$ ; тем самым замедлить, следовательно, образование  $\text{Pd}$ -черни. Замедляющее влияние может оказать также и увеличение концентрации  $\text{H}^+$ . Оказалось, что из смесей  $\text{PdCl}_2$  с  $\text{HCl}$  разной концентрации восстановление  $\text{Pd}$  происходит тем медленнее, чем выше концентрация  $\text{HCl}$  (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

№ оп.	Объем раств. $\text{см}^3$	Концентр. $\text{PdCl}_2$ н.	Концентр. добавки $\text{HCl}$ н.	Продолж. опыта	Т-ра	Давл. $\text{H}_2$ атм.	Скор. размеш. об/мин.	% $\text{Pd}$ -черни	Примечание
1	10	0,1	0,2	24 час.	25°	10	Без меш.	70	Опыты в обыкновенной бомбе Ипатьев.
2	10	0,1	2	24 "	25	10	"	61	
3	10	0,1	6	24 "	25	10	"	45	
4	10	0,1	11	24 "	25	10	"	20	
5	100	0,1	0,2	90 мин.	25	10	500	73	В автоклаве размешивании
6	100	0,1	2	90 "	25	10	500	60	
7	100	0,1	4	90 "	25	10	500	31	
8	100	0,1	6	90 "	25	10	500	12	
9	500	0,1	0,1 0,01	15 "	25	1	от 1000	100	$\text{H}_2$ пропускается через распылитель
10	500	0,01	1	40 "	25	1	" 1000	100	
11	500	0,01	4	70 "	25	1	" 1000	100	
12	500	0,01	6	90 "	25	1	" 1000	100	

Из табл. 4 видно, что при любых условиях опыта с увеличением концентрации  $\text{HCl}$  в смеси замедляется образование  $\text{Pd}$ -черни. Наиболее наглядно это показывают опыты при атмосферном давлении  $\text{H}_2$  с сильно разбавленными растворами  $\text{PdCl}_2$ . Эти опыты проводились по описанной уже ранее методике, с той лишь видоизменением, что восстановление  $\text{Pd}$  доводилось до конца, причём о конце реакции можно было судить по полному обесцвечиванию раствора и отсутствию качественных реакций  $\text{Pd}^{++}$  с  $\text{KJ}$ . При незначительных же концентрациях  $\text{H}^+$  в смеси — от 0,01 до 0,1 н., когда в процессе реакции образуется очень мелкий  $\text{Pd}$ -чернь, маскирующая цвет раствора, время окончания реакции определялось по характерной кривой изменения электропроводности раствора в процессе восстановления  $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd} + 2\text{HCl}$ , так как удельная электропроводность реакционной смеси в ходе реакции сперва растёт по мере замещения менее подвижных ионов  $\text{PdCl}_4^{--}$  и  $\text{Pd}^{++}$  более подвижными ионами  $\text{H}^+$ , но затем этот рост останавливается, когда все ионы  $\text{Pd}^{++}$  перешли в  $\text{Pd}$ -чернь. Например, при восстановлении смеси 0,01 н.  $\text{PdCl}_2$  + 0,1 н.  $\text{HCl}$  наблюдалось следующее изменение удельной электропроводности во время реакции:

Время пропускания $\text{H}_2$	Уд. электропров. смеси
0	0,0410
5 мин.	0,0423
7 "	0,0431
10 "	0,0447
12 "	0,0462
15 "	0,0495
17 "	0,0500
20 "	0,0501
2 часа	0,0501

Время прекращения увеличения электропроводности смеси, в данном опыте 17 мин. считалось за окончание реакции. После фильтров  $\text{Pd}$ -черни фильтрат не давал качественных реакций на  $\text{Pd}^{++}$  в пробе, даже взятой через 17 и 20 мин.



Следует отметить, что в присутствии  $\text{NaCl}$  в тех же условиях замедление реакции восстановления  $\text{Pd}$  значительно меньше, чем в присутствии  $\text{HCl}$ . Так, например, из смеси 0,01 н.  $\text{PdCl}_2$  и насыщенного раствора  $\text{NaCl}$ , при  $25^\circ$  и скорости размешивания около 1000 об/мин., можно при атмосферном давлении  $\text{H}_2$  достигнуть вес  $\text{Pd}$  в течение 25—30 мин., в то время как из 0,01 н. раствора  $\text{PdCl}_2$  без добавок полное восстановление  $\text{Pd}$  происходит в 15 мин., а из смеси 0,01 н.  $\text{PdCl}_2$  с 6 н.  $\text{HCl}$  — за 90 мин. Следовательно, объяснение замедления восстановления  $\text{Pd}$  водородом в присутствии  $\text{HCl}$  необходимо искать не только в смещении равновесия в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$  в сторону образования ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , но также, видимо, и в обратимости самого процесса:  $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{Pd}$ , особенно в сильно кислых средах. К этому вопросу мы надеемся вернуться в дальнейших работах, здесь же только укажем на тот общеизвестный факт, что мелко-дробленый  $\text{Pd}$ , и в частности  $\text{Pd}$ -чернь медленно растворяется в соляной кислоте в воздухе. Мы наблюдали неоднократно, что  $\text{Pd}$ , вытесненный из  $\text{PdCl}_2$  водородом, и в виде мелкой черни, при малых концентрациях  $\text{HCl}$  в исходном растворе, или в виде тонких с металлическим серебристым цветом пластинок, частично растворяется степенно в течение нескольких суток даже в тех растворах  $\text{HCl}$ , из которых он был вытеснен  $\text{H}_2$  полностью.

$\text{PdCl}_2 + \text{HNO}_3$ . Опыты проводились с 0,01 н.  $\text{PdCl}_2$  в тех же условиях, как с  $\text{HCl}$ . Результаты даны в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

№ оп.	Концентр. в смеси растворов	Время полного восстан. $\text{Pd}$	Примечание
1	0,01 н. $\text{PdCl}_2$	15 мин.	Объем раствора 500 см <sup>3</sup> .
2	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,1 н. $\text{HNO}_3$	15 "	Размешивание — 1000 об/мин. при $25^\circ$ .
3	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,2 н. $\text{HNO}_3$	20 "	
4	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 1,0 н. $\text{HNO}_3$	30—35 мин.	
5	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 1,9 н. $\text{HNO}_3$	40 мин.	
6	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 2 н. $\text{HNO}_3$	За 2 часа черни нет	$\text{H}_2$ пропускался через распылитель при атмосферном давлении
7	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 2,5 н. $\text{HNO}_3$	То же	
8	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 3 н. $\text{HNO}_3$	"	

Как видно из табл. 5, при небольших концентрациях  $\text{HNO}_3$  восстановление  $\text{PdCl}_2$  водородом идет замедленно, так же как и при соответствующих концентрациях  $\text{HCl}$ . Но, начиная с 2 н.  $\text{HNO}_3$ , наблюдается более сильное замедление. Это замедление мы объясняем тем, что  $\text{HNO}_3$ , являясь сильным окислителем, при низких концентрациях вступает во взаимодействие с  $\text{H}_2$  в первую очередь по сравнению с менее сильным окислителем  $\text{PdCl}_2$ . Лишь после того, как часть  $\text{HNO}_3$  восстановится водородом, причем, как известно, при низкой температуре это происходит без катализатора очень медленно, начинается одновременное восстановление  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{HNO}_3$  в присутствии катализатора  $\text{Pd}$ .

Опыты с другими смесями показывают наличие такого же рода очередности восстановления  $\text{H}_2$  смесей 2 окислителей.

Результаты проведенных нами опытов по восстановлению водородом  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  в присутствии  $\text{Pd}$ -черни и в присутствии  $\text{PdCl}_2$ , а также без катализатора — даны в табл. 6.

$\text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4$ . По литературным данным Wanklyn, Cooper<sup>18</sup>  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  при обыкновенной темп. не восстанавливается  $\text{H}_2$ . Восстановление до  $\text{Cr}^{3+}$  возможно по Матвееву и Киселеву<sup>19</sup> под давлением  $\text{H}_2$  от 150 до 180 атм. и при  $t = 240^\circ$ .

Эти результаты говорят о том, что при действии  $\text{H}_2$  на раствор  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  в течение 2 час. не происходит восстановления и что  $\text{Pd}$ -чернь значительно уско-



ТАБЛИЦА 6

№ сп.	Концентрации смесей	Продолжит. оп. и результаты	Примечание
1	0,001 н. $\text{H}_2\text{CrO}_4$	За 2 ч. восст. нет	Опыты производились в тех же условиях, как с $\text{HNO}_3$
2	0,2 н. Pd-черни + 0,001 $\text{H}_2\text{CrO}_4$	За 30 мин. полн. восст.	
3	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,001 н. $\text{H}_2\text{CrO}_4$	За 2 ч. полн. восст. Cr в $\text{Cr}^{+++}$ и металл Pd	
4	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,01 н. $\text{H}_2\text{CrO}_4$	За 2 ч. частичн. восст. $\text{H}_2\text{CrO}_4$	
5	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,05 н. $\text{H}_2\text{CrO}_4$	За 2 ч. изменен. не обнаружено	
6	0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,1 н. $\text{H}_2\text{CrO}_4$	За 2 ч. изменен. нет	

ряет восстановление  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  водородом. Далее оказывается, что из смеси  $\text{PdCl}_2$   $\text{H}_2\text{CrO}_4$  вытеснение Pd-черни водородом происходит тем медленнее, чем выше концентрация  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Эта задержка реакции между  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{H}_2$  в присутствии  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  по видимому, объясняется тем, что  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , так же как и  $\text{HNO}_3$ , при достаточно концентрации начинает взаимодействовать с  $\text{H}_2$  раньше, чем  $\text{PdCl}_2$ , и так как восстановление  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  происходит очень медленно, то в результате наблюдается задержка реакции  $\text{PdCl}_2$  с  $\text{H}_2$ . Если здесь играют роль окислительные свойства  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  или их высокие окислительные потенциалы, то менее сильные окислители, как, например,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  с окислительным потенциалом ниже чем у Pd, не должны задерживать вытеснения Pd водородом. Действительно, из смеси 0,01 н.  $\text{PdCl}_2$  с 0,01 н.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  полностью осаждается водородом Pd-чернь в течение 15—20 мин, т. е. в такое же время, как из чистого 0,01 н.  $\text{PdCl}_2$ .

Результаты опытов восстановления водородом смесей растворов  $\text{PdCl}_2$  с окислителями могут быть интерпретированы и с других точек зрения, в частности с точки зрения возможного образования различных комплексных солей в смеси. Во всяком случае эти результаты показывают, какую большую роль играют при смеси к  $\text{PdCl}_2$  при вытеснении Pd водородом.

В наших дальнейших опытах на более простых примерах восстановления бинарных смесей хлорида Pd с хлоридами других металлов также имеет место известная последовательность при взаимодействии  $\text{H}_2$  с компонентами смеси.

### 3. Восстановление Pd из смесей $\text{PdCl}_2$ с хлоридами других металлов

При постановке этих опытов мы исходили из того предположения, что последовательность взаимодействия компонентов смеси с  $\text{H}_2$  будет определяться потенциалами соответствующих переходов металл — ион — металл. Опыты проводились в тех же условиях, как и со смесями  $\text{PdCl}_2$  с кислотами. Результаты в табл.

Как видно из табл. 7, из смесей  $\text{PdCl}_2$  с хлоридами металлов, потенциал которых значительно ниже потенциала Pd/Pd<sup>++</sup>, а именно с хлоридами Na, Cu, Ni, Fe, Al, восстановление  $\text{PdCl}_2$  водородом проходит целиком за 15—20 мин. с образованием Pd-черни, т. е. так же, как и в случае взаимодействия  $\text{H}_2$  с  $\text{PdCl}_2$  без примесей. Совершенно иную картину имеем при наличии в смесях с  $\text{PdCl}_2$  хлориды металлов, потенциалы которых близки или выше потенциала Pd, как, например,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{HgCl}_2$ . Оказывается, что осаждение Pd из смесей  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{HgCl}_2$  происходит не полностью и лишь после того, как частично пройдет восстановление  $2\text{HgCl}_2$ .

$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{HgCl} + 2\text{HCl}$ . Так как восстановление растворов  $\text{HgCl}_2$  водородом происходит очень медленно, то и осаждение Pd сильно задерживается: вместо 15 мин. в случае с чистым 0,01 н.  $\text{PdCl}_2$  даже за 6 часов не удастся вытеснить весь Pd из смеси  $\text{PdCl}_2$  с  $\text{HgCl}_2$ . Точно так же совершенно не удастся вытеснить Pd из смеси  $\text{PdCl}_2$  с  $\text{FeCl}_3$  в течение 6 часов. Причем как в случае с  $\text{HgCl}_2$ , так и с  $\text{FeCl}_3$  показано, что задержка в вытеснении Pd водородом происходит благодаря взаимодействию  $\text{H}_2$  в первую очередь с более сильным окислителем.

ТАБЛИЦА 7

Концентр. исх. вещ. в смеси	Продолж. пропуск. $\text{H}_2$ и результаты
0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,1 н. $\text{NaCl}$	За 15 мин. полное осажд. Pd-черни
0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,1 н. $\text{NiCl}_2$	" 15 " " " " "
0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,1 н. $\text{CuCl}_2$	" 15—20 мин. полн. осажд. Pd "
0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,1 н. $\text{FeCl}_2$	" 15—20 " " " "
0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,1 н. $\text{AlCl}_3$	" 15—20 " " " "
0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 4 н. $\text{AlCl}_3$	" 15—20 " " " "
0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,1 н. $\text{HgCl}_2$	За 6 час. только частичное восст.
	Pd и част. восст. $\text{HgCl}_2$ до $\text{HgCl}$
0,01 н. $\text{PdCl}_2$ + 0,05 н. $\text{FeCl}_3$	За 6 час. Pd-черни нет, идет только медленное восст. $\text{FeCl}_3$ в $\text{FeCl}_2$

Для выяснения вопроса о последовательности восстановления водородом смесей хлоридов различных металлов были поставлены опыты с учетом изменения потенциалов в ходе процесса восстановления, о чем надеемся сообщить в ближайшее время в следующей статье.

### Выводы

1. Определяющим скорость реакции  $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd} + 2\text{HCl}$  фактором является скорость насыщения жидкости водородом. Найдены условия, при которых скорость осаждения Pd не зависит от скорости размешивания и при которых можно в течение 15—20 мин. полностью восстановить Pd-чернь из 0,01 н. раствора  $\text{PdCl}_2$  при комнатной температуре и атмосферном давлении  $\text{H}_2$ .
2. Установлен автокаталитический характер этой реакции и определена константа скорости при 25°.
3. В присутствии HCl происходит замедление восстановления Pd благодаря сдвигу равновесия в сторону образования  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  и ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , что связано обеднением раствора ионами Pd<sup>++</sup>.
4. В присутствии добавок хлоридов других металлов или окислителей наблюдается очередность взаимодействия компонентов смеси с водородом. При добавках потенциалы, менее благородными, чем у Pd, например  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ , в первую очередь восстанавливается  $\text{H}_2$ -ом Pd; наоборот при добавках более сильных окислителей, чем  $\text{PdCl}_2$  (например,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ), в первую очередь взаимодействуют с водородом последние, а восстановление  $\text{PdCl}_2$  сильно замедляется.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bunsen, Lieb. Ann. 146, 265 (1868). — 2. Brunner, Pogg. Ann. 122, 153 (1864). — 3. Böttger, Jahresberichte, 1859 г., стр. 257. — 4. Russel, Chem. News 28, 977 (1874). — 5. Gore, Chem. News. 48, 295 (1883). — 6. Ипатьев и Андреевский, С. г. 183, 51 (1926); Bull. 41, 1466 (1927) и неопубл. работы. — 7. Phillips, Amer. Chem. Journ. 16, 255 (1894). — 8. Campbell und Hart, Am. Chem. Journ. 18, 294 (1896). — 9. Paal, Ber. 38, 1401 (1905). — 10. Skita und Meyer, Ber. 45, 3585 (1912). — 11. Just und Kauko, Z. phys. Ch. 76, 615 (1911). — 12. Aoyama, Z. anorg. Ch. 133, 230 (1924). — 13. Ogburn und Brastow, J. Amer. Soc. 55, 1307 (1933). — 14. Grube und Reinhardt, Z. Elektroch. 37, 307 (1931). — 15. Grube u. Kesting, Z. Elektroch. 39, 948 (1933). — 16. Stelling, Z. Elektroch. 37, 321 (1931). — 17. Rudolph, Dissertation (1933). — 18. Wanklyn und Cooper Phil. Mag. 30, 491 (1890). — 19. Ипатьев и Киселев, Ber. 59, 1412 (1926). — 20. Amberg Lieb. Ann. 341, 235 (1905).

Поступило в Редакцию

26 июля 1924 г.

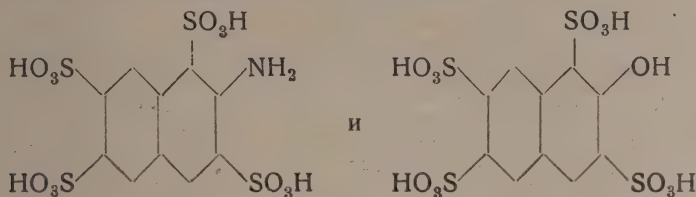
---



# ПРАВИЛА ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ СУЛЬФИРОВАНИИ НАФТАЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

В. Н. Уфимцев

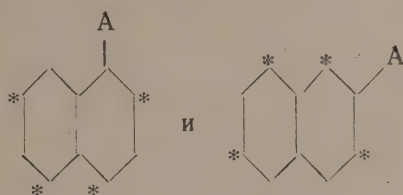
Еще в 1890 г. Армстронг и Вин<sup>1</sup> установили правило, ограничивающее образование изомеров при сульфировании нафталина, согласно которому „вновь вступающая сульфогруппа при сульфировании никогда не встает в орто-, пара- и три-положения к ранее вступившей сульфогруппе“. Это эмпирическое правило до сих пор знает лишь два исключения — образование



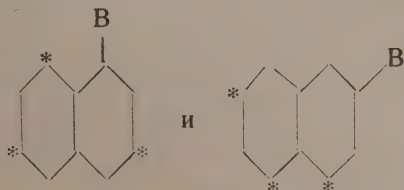
при сульфировании олеумом 2,7-нафтиламин- или нафтолсульфокислот;<sup>2</sup> для нафтинсульфокислот не было обнаружено никаких отступлений. Ограничение, содержащееся в правиле Армстронга и Вина, является аналогичным обычной ориентации в бензольном ядре, с дополнительным указанием на невозможность вступления сульфогруппы в положение 1,8 (вследствие пространственного затруднения).

Дальнейшие исследования Весели и Якеша<sup>3</sup> позволили вывести более широкое правило о вступлении второго заместителя в ядро нафталина:

а) заместители, ориентирующие в бензольном ядре в орто- и пара-места, в нафталиновом ядре направляют в хиногеновое место:



б) заместители, ориентирующие в мета-место, направляют в нафталиновом ядре в нехиногеновое место:



<sup>1</sup> Armstrong, Wynne, Soc. 57, 130 (1890).

<sup>2</sup> Dressel, Kothe, Ber. 27, 1201, 1208 (1894).

<sup>3</sup> Vesely, Jakes. Bull. [4], 33, 954 (1923).

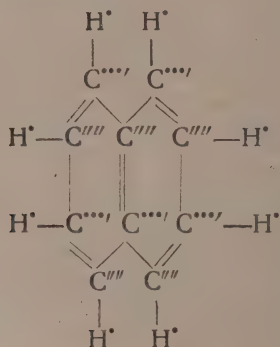
Выводы Весели и Якеша основываются в значительной степени на реакции нитрования, хотя еще Обермиллером<sup>1</sup> были отмечены случаи ненормального вступления нитрогруппы, стремящейся вступить в бензольном ядре в орто-положение, а в нафталиновом — в пери-положение к сульфогруппе, названные и „самоориентацией нитрогруппы“. В применении к реакции сульфирования правил Весели и Якеша плохо совпадает с практическими данными:

а) при сульфировании  $\alpha$ -нафталинсульфокислоты на холоду вторая сульфогруппа на 65% вступает в 5-е место;

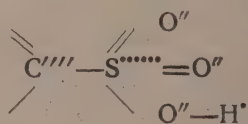
б) при сульфировании  $\beta$ -нафтиламина на холоду сульфогруппа вступает на 50% в 8-е место и на 30% в 5-е место;

в) при сульфировании ацет- $\beta$ -нафтиламина почти исключительно в 5-е место и т. п.

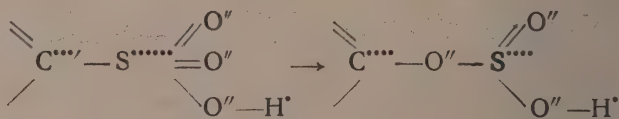
По воззрениям сторонников электронной теории ароматического ядра, проф. Беркенгейма и М. Г. Ченцовой,<sup>3</sup> нафталиновое ядро состоит из цепи атомов углерода, поочередно имеющих 4 отрицательных ( $C^{''''}$ ) или 3 положительных и 1 отрицательный заряды ( $C^{'''}$ ); три меняющие знак заряда служат для образования устойчивого ароматического кольца, четвертый — отрицательный заряд — для связи с водородом или заместителем:



Вступление настоящей сульфогруппы считается возможным лишь в места с углеродом, имеющим 4 отрицательных заряда:



Положение сульфогруппы в местах с углеродом, имеющим 3 отрицательных и 1 положительный заряд, по их воззрениям, является непрочным, и она должна, за счет внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса перегруппировываться в более устойчивое соединение, содержащее эфирную и нормальную сульфогруппу“ (сернистокислый эфир нафтола):



<sup>1</sup> Obermiller, J. pr. Chem. [2] 89, 70 (1914); DRP 281176.

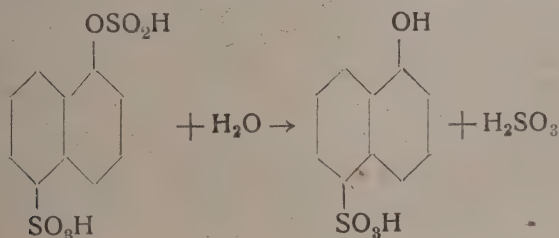
<sup>2</sup> Vorländer, Ber. 52, 263 (1919).

<sup>3</sup> А. М. Беркенгейм и М. Г. Ченцова, Ж. О. Х. 3, 933 (1933).

Выводы этой теории весьма близко совпадают с правилом Весели и Якеша, той разницей, что изомеры, могущие образоваться вопреки правилу (хотя бы тем же путем), по теории проф. Беркенгейма вообще не могут существовать в нормальной форме и содержат эфирную „сульфогруппу“ — сернистокислый эфир нафтола.

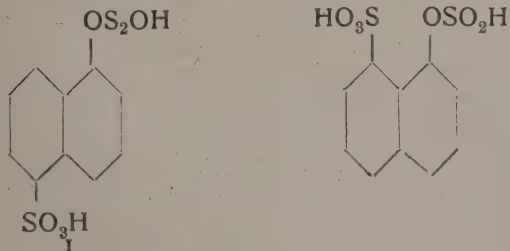
Однако эти утверждения плохо согласуются с результатами, полученными другими исследователями. Прямым сульфированием нафталина получают 1.5-, 1.6-, 2.6- и 2.7-дисульфокислоты, 1.3.5-, 1.3.6- и 1.3.7-трисульфокислоты и 1.3.5.7-тетрасульфокислоты; все они показывают свойства настоящих сульфокислот, а отнюдь не сернистокислых эфиров нафтола (по теории проф. Беркенгейма 6 сульфокислот, выделенных жирным шрифтом, должны обладать по крайней мере одной эфирной „ненормальной сульфогруппой“). Такими же нормальными свойствами обладают и остальные сульфокислоты нафталина, получаемые не прямым сульфированием, а обходными путями — через диазотирование нафтиламинсульфокислот и отщепление диазогруппы, или обмен ее на группы —  $\text{SO}_2\text{H}$ , —  $\text{SH}$ , —  $\text{S} - \text{S}$  — последующим окислением до сульфогруппы (1.2-, 1.3-, 1.4-, 1.8- и 2.3-дисульфокислоты нафталина и др.).

Свойства сернистокислых эфиров нафтолов, впервые полученных Шаллем и его сотрудниками,<sup>1</sup> хорошо изучены проф. Бухерером<sup>2</sup> и проф. Ворожцовым,<sup>3</sup> в частности, они обладают способностью легко под действием слабых щелочей (углекислый и даже двууглекислый натрий на холоду) подвергаться омылению с отщеплением сернистой кислоты и образованием нафтола:



В применении к сульфокислотам подобные реакции, несмотря на их весьма большой интерес для техники, никогда не наблюдались, и всегда для обмена сульфогруппы на оксигруппу приходится прибегать к действию едких щелочей (обычно гидроксида натрия или калия) и высокой температуры.

Исследования сернистокислых эфиров 1-нафтол-5- или -8-сульфокислот,



называют:

а) что оба они обладают одной неустойчивой группой сернистокислого эфира нафтола („эфирной сульфогруппой“ по Беркенгейму), легко омыляющейся уже на холоду под действием слабых щелочей;

<sup>1</sup> Schall, Uhl, Ber. 25, 1876 (1892). Schall, Kopp, J. pr. Chem. [2], 48, 241 (1893).

<sup>2</sup> Bucherer, J. pr. Chem. [2] 69, 49 (1904).

<sup>3</sup> Н. Н. Ворожцов, Ж. Р. Х. О. 47, 1669 (1915); Известия Иваново-Вознесенского политехнического института. 6, 125 (1922); Woroshtzow, Ann. Chim. [9] 6, 381 (1916); 7, 50 (1917); 62, 57 (1929).



б) что обычная 1.5-нафталин-дисульфокислота и сернистокислый эфир 1-тол-5-сульфокислоты (I) обладают весьма различными химическими свойствами, по теории проф. Беркенгейма возможно существование лишь соединения с „эфирной сульфогруппой“;

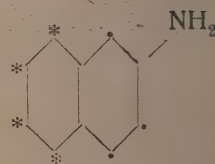
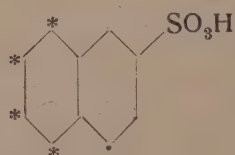
в) что существование соединения II, полученного сначала проф. Бухе-ром, а затем проф. Ворожцовым, по той же теории невозможно, так должна образоваться настоящая дисульфокислота.

Проф. Беркенгейм с сотрудниками считают, что для нормальной сульфогруппы в ядре нафталина являются характерными реакции отщепления сульфогруппы под действием амальгамы натрия или под действием кислот и высокой температуры; для эфирной „ненормальной сульфогруппы“ — легкая разлагаемость хлорида (под действием влаги воздуха и т. п.). Эти воззрения значительно расходятся с наблюдаемыми до сих пор фактами, так как гидролизу обычно подвержены сульфогруппы, стоящие в  $\alpha$ -месте, а хлориды сульфокислот нафталина в достаточной мере стойки и подвергаются омылению с образованием солей сульфокислот (а не нафтолов или динафтиловых эфиров сернистой кислоты) под действием едких щелочей и нагревания. При рассмотрении примеров, приведенных в работе проф. Беркенгейма и Л. Г. Ченцовой,<sup>1</sup> 1-нафтол-2.4- и 4.7-дисульфокислот и 1-нафтол 2.4.7-трисульфокислоты оказывается, что под действием амальгамы натрия отщепляется лишь одна, находящаяся в  $\alpha$ -месте (4), нормальная сульфогруппа; остальные же нормальные сульфогруппы, находящиеся в  $\beta$ -местах (2 и 7), вопреки теории, не затрагиваются при этой реакции. Также вопреки заявлениям проф. Беркенгейма обе моноссульфокислоты нафталина ( $\alpha$  и  $\beta$ ) подвергаются гидролизу под действием кислот и повышенной температуры,<sup>2</sup> а сернистокислые эфиры нафтолсульфокислот („ненормальные сульфокислоты“) отличаются по исследованиям проф. Ворожцова, не пониженной, а наоборот высокой термостойкостью.<sup>3</sup>

Внимательное рассмотрение показывает несостоятельность и правила Веллера и Якеша и электронно-теории в формулировке проф. Беркенгейма с сотрудниками, требующих вступления второго заместителя в определенные места нафталинового ядра:

а) при сульфировании  $\beta$ -нафталинсульфокислоты вторая сульфогруппа вступает в места 5, 6, 7 и 8, а третья — в место 4;

б) при сульфировании  $\beta$ -нафтиламина первая сульфогруппа вступает в места 5, 6, 7 и 8, а вторая — также в 1, 3 и 4.



\* — вторая сульфогруппа  
• — третья сульфогруппа

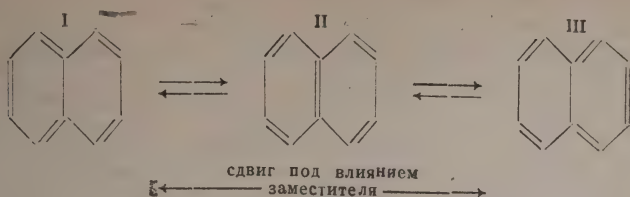
Подобный ввод сульфогруппы в 5, 6, 7 и 8 места чрезвычайно напоминает случай несовпадающей ориентации в бензольном ядре.

<sup>1</sup> А. М. Беркенгейм и Л. Г. Ченцова, Ж. О. Х. 3, 949 (1933).

<sup>2</sup> Н. Н. Ворожцов, В. М. Красова, Анилокр. пром. 2, N 11, 15 (1932); Зиньков, Анилокр. пром. 3, 388 (1933).

<sup>3</sup> Н. Н. Ворожцов, О реакции между кислым сернистокислым натрием и азорящими веществами, стр. 49, Москва (1916); Woroshtzow, Ber. 62, 62 (1929).

При изучении ориентации в ядре нафталина необходимо учесть три возможности для него формулы с различным размещением двойных связей: I

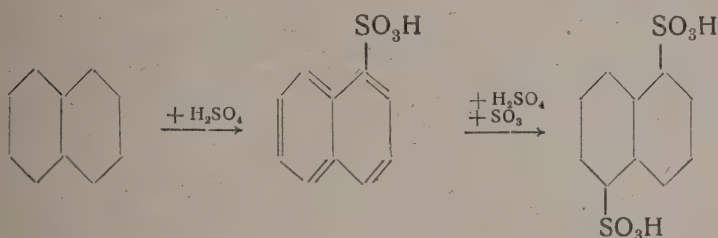


Формула II требует одинакового ароматического характера для обоих ядер, формулы I и III придают ароматический характер одному и менее насыщенному ядру. Навряд ли следует оказывать предпочтение какой-либо из них в применении к самому нафталину; скорее следует предполагать, что между ними существует равновесие, сдвигающееся в сторону формул I или III при вступлении заместителя в нафталиновое ядро. При такой постановке вопроса все они в достаточной мере позволяют выразить основные свойства самого нафталина:

- а) различие  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных;
- б) равноценность четырех  $\alpha$ -мест, а также четырех  $\beta$ -мест;
- в) повышенную реакционную способность  $\alpha$ -места.<sup>2</sup>

Предпосылка о сдвиге равновесия в сторону формул I или III при вступлении заместителя в нафталиновое ядро позволяет в ряде случаев лучше выразить свойства замещенных нафталина;

г) при мягких условиях реакции нафталин образует сначала монозамещенные, тогда лишь с небольшой примесью продуктов замещения в обоих ядрах: вторая ступенька входит с большим трудом, чем первая, так как второе ядро принимает характер более близкий к бензольному ядру:



В случае соединений, имеющих действительно равноценные ядра (дифенил-рахион), весьма легко образуются дизамещенные, а для получения по преимуществу монозамещенных приходится прибегать к специальным ухищрениям, например при сульфировании избыток антрахинона, а по окончании его проводить разделение непрореагировавшего антрахинона,  $\beta$ -моносulфо-кислоты и все-таки образовавшихся дисульфокислот.<sup>3</sup>

д) Сдвиг равновесия в сторону формул I или III придает одному ядру более ароматический, а другому менее насыщенный характер. Поэтому при сульфировании сульфогруппа встает в разные места, но лишь одного ядра, обладающего

<sup>1</sup> Erdmann, Lieb. Ann. 275, 191 (1893).

<sup>2</sup> Эта активность  $\alpha$ -мест довольно условна, так как при повышении температурных условий образуются  $\beta$ -сульфокислоты.

<sup>3</sup> М. А. Ильинский, Полупродукты и красители антраценового ряда, стр. 57, Москва, 1932. (Около 50% обратного антрахинона, 40%  $\beta$ -сульфокислоты и 10% 2,6- и 2,7-сульфокислот антрахинона).

в большей степени ароматическим характером <sup>1</sup> и поэтому труднее поддающееся гидрированию.

В ненасыщенном ядре гидрирование значительно облегчается, гидрирование же второго ядра проходит так же трудно, как и бензола. Прилагаемая таблица достаточно характеризует эту зависимость между вводом сульфогруппы и гидрированием:



1-й заместитель		Ориентирующие в мета-место				Ориентирующие в орто- и пара-места			
		SO <sub>3</sub> H		COOH		OH		NH <sub>2</sub>	
№ его места		1	2	1	2	1	2	1	2
Замещение при сульфировании	№№ мест	5, 6 и 7	5, 6, 7 и 8			2 и 4	1, 6 и 8	2, 4, 5 и 6	5, 6, 7 и 8
	№ ядра	II	II			I	II и I	I и II	II
Гидрирование				I	I	II	I и II	II	I

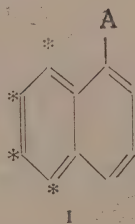
Примечания: 1) Жирным — основная ориентация.

2) В ряду нафтиламина наблюдается тенденция к преимущественному вхождению сульфогруппы во второе ядро, в связи с образованием при сульфировании сернокислых солей нафтиламина и перехода азота в пентавалентную форму с мета-ориентацией.

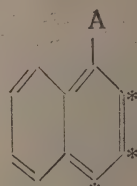
Приняв в качестве основных формул для монозамещенных нафталина формулы с неравноценными ядрами, мы будем иметь для вступления второго заместителя два случая:

а) второй заместитель вступает в то же ядро, где находится первый заместитель (формула III), и

б) второй заместитель вступает в другое незамещенное ядро (формула I).



I



III

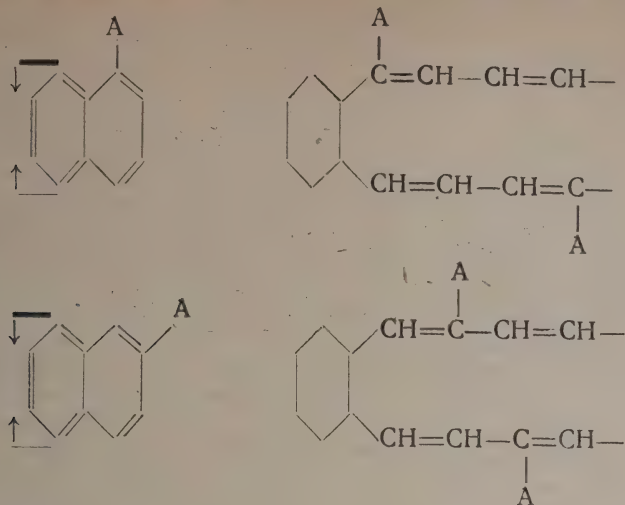
\* — место входа заместителя

В первом случае замещение подчиняется обычным правилам ориентации в ароматическом ядре; во втором — первый заместитель А находится в боковой замкнутой цепи ненасыщенной цепи, а замещение происходит в ароматическом ядре. Рассмотрим

<sup>1</sup> Таким образом легко объясняется отсутствие при сульфировании нафталина 1,3-нафталиндисульфокислоты, долгое время находившее лишь столь натянутое объяснение: «стремление сульфогруппы занять наиболее удаленное место от вошедшей раньше сульфогруппы» (F. Schmidt, Über die erschöpfende Sulfurierung des Naphtalins, Dissert. Zürich, 1902).

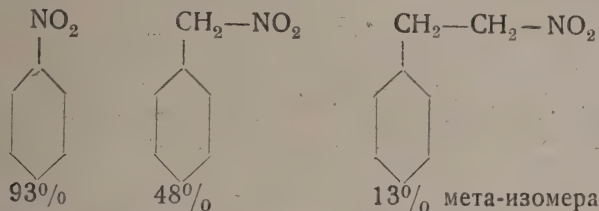


более детально влияние заместителя А на замещение во втором случае, легко обнаруживаем наличие случая замещения при несовпадающей ориентации:



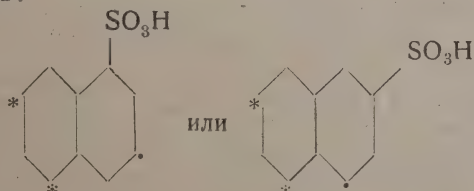
при котором возможно вступление второго заместителя в различные места другого ядра.

Влияние заместителя, находящегося в боковой цепи, было подвергнуто исследованию Ингольдом с сотрудниками,<sup>1</sup> которые установили, что нитрогруппа боковой цепи бензольного ядра влияет на замещение, как и при нахождении ядре; но ориентирующее влияние ее в мета-место сильно ослабевает по мере удаления от ядра:



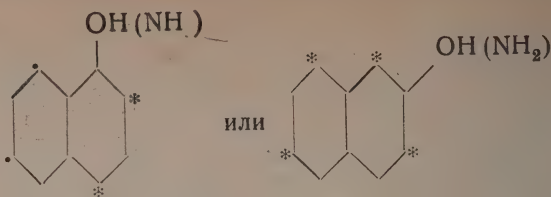
В указанном выше случае вступления второго заместителя в ядро нафталина, при нахождении первого заместителя в боковой замкнутой цепи („ядре“), мы хотя будем иметь несовпадающую ориентацию, но количества образующихся изомеров будут весьма различны, подчиняясь обычным правилам ориентации в бензольном ядре и найденной Ингольдом зависимости ослабления влияния заместителя в боковой цепи по мере удаления от ядра. Одновременно полностью сохраняют свое значение особые свойства нафталинового ядра: преимущественное вступление сульфогруппы в  $\alpha$ -места на холоду и в  $\beta$ -места при нагревании и т. п.

При наличии в 1 или 2 месте молекулы нафталина заместителя, ориентирующего в бензольном ядре в мета-место, нужно рассчитывать на получение в качестве основных изомеров:



<sup>1</sup> Ingold, Baker, Soc. 2462 (1926); Baker, Wilson, Soc. 842 (1927)

а в случае заместителя, ориентирующего в бензольном ядре в орто- и пара-места, — изомеров:



\* — основные изомеры;

• — изомеры, не образующиеся вследствие отсутствия ориентации в данное ядро (см. выше, пункт д).

В полном соответствии с указанными возможностями, при сульфировании производных нафталина, образуются:

Исходный продукт	Условия	Продукты сульфирования		
		Основные изомеры	Побочные изомеры	Примечание
$\alpha$ -нафталинсульфокислота	На холоду	1.5—65% <sup>1</sup>	1.6—20—25% <sup>2</sup>	
$\beta$ -нафталинсульфокислота	При нагревании	1.6—78% 1.6 } 75—80% 2.7	1.7—22% <sup>20</sup> 2.6—20—25% <sup>3</sup>	
$\alpha$ -нафтол	На холоду	1.2 и 1.4 2.1 и 2.8		
$\beta$ -нафтол	При нагревании 100—180°	2.6 и 2.8		
$\alpha$ -нафтиламин	При нагревании до 220°	1.4	1.5 и 1.6 *	* При большом избытке серной кислоты
$\beta$ -нафтиламин	На холоду	1.2 2.8—50% <sup>0</sup>	2.5—30% <sup>4</sup>	
	При нагревании	2.6	2.5 и 2.7 *	

Исследование различных случаев сульфирования нафталина и его производных в согласии с правилом Армстронга и Вина, приводит к выводу об отсутствии специфической „нафталиновой ориентации“; эта ориентация вполне укладывается в рамки обычной бензольной ориентации.

Поступило в Редакцию  
17 июля 1934 г.

<sup>1</sup> Fierz, Hasler, *Helv.* **6**, 1133 (1923); Hasler, A. W., Über die Disulfurierung Naphthalins. Dissert. Zürich (1923).

<sup>2</sup> Неопубликованные данные автора.

<sup>3</sup> Уфимцев, Кривослукowa, *J. pr. chem.* [2] **140** (1934).

<sup>4</sup> Green, *Soc.* **55**, 35 (1888); *Ber.* **22**, 722 (1889).

# ВЫТЕСНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ ВОДОРОДОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ. СООБЩ. II

## ВЫТЕСНЕНИЕ Pt ИЗ РАСТВОРОВ $H_2PtCl_6$

В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv

Лаборатория общей химии Академии наук

В первой статье о восстановлении Pd из  $PdCl_2$  водородом были указаны те задачи, которые мы ставили в наших работах. Коротко эти задачи можно формулировать как выяснение механизма реакций между растворами благородных металлов и водородом при различных условиях.

Имеющиеся в литературе данные о вытеснении Pt водородом из водных растворов ее солей совершенно не затрагивали вопросов о механизме.

Так, Вгиппер,<sup>1</sup> действуя водородом на „возможно более нейтральные“ растворы  $PtCl_4$ , полностью осаждал Pt-чернь и рекомендовал этот метод для аналитической практики при отделении платины от примесей, которые остаются при этом растворе. Но какие примеси были взяты Вгиппером, как они влияют на ход восстановления Pt, об этом Вгиппер ничего не сообщает. Далее, Phillips<sup>2</sup> применял 2 метода восстановления Pt водородом: или пропускал газ через капиллярную трубку в раствор  $PtCl_4$  (неизвестной концентрации и чистоты), или держал жидкость  $H_2$  в закрытом сосуде, встряхивая его время от времени. Выводы Phillips'a сводятся к тому, что очень медленно, но целиком можно вытеснить Pt-чернь водородом из растворов  $PtCl_4$  как при комнатной температуре, так и при  $100^\circ$ . Несмотря на медленный ход реакции, Phillips не замечал образования промежуточных соединений, например  $H_2PtCl_4$ , так как ставил себе другую цель — исследование явления окисления и химических свойств газов с точки зрения возможности разделения последних при адсорбции растворами.

Работы по восстановлению растворов  $PtCl_4$  водородом под давлением Н. Ипатьева и И. А. Андриевского<sup>3</sup> проводились в обычных бомбах Ипатьева без размешивания. Хотя в задачу указанных авторов входило изучение влияния различных факторов — температуры, давления, концентрации растворов, доз кислот и солей, — все же выводы о влиянии этих факторов носят слишком общий характер.

Таким образом по интересующим нас вопросам о роли диффузии  $H_2$  в жидкости при взаимодействии раствора с  $H_2$ , о промежуточных стадиях реакции с образованием низших степеней окисления Pt и об очередности восстановления смесей гидридов, имеющих различные потенциалы, ни одна из указанных работ не дает материала.

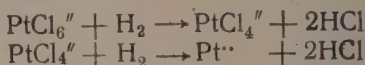
С другой стороны, в работах, не занимавшихся непосредственно восстановлением Pt водородом из растворов ее солей, можно найти ряд ценных указаний по интересующим нас вопросам. Так, Just и Kauko<sup>4</sup> показали на примере восстановления водородом при атмосферном давлении растворов  $KMnO_4$ , как трудно добиться полной гомогенности в системе жидкость — газ при очень малой растворимости последнего. Например, константа скорости реакции между раствором  $KMnO_4$  и  $H_2$



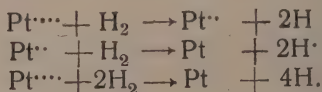
меняется хотя и незначительно при увеличении числа оборотов мешалки даже до 5000 об/мин.: при 500 об/мин.  $K$  скорости — 0,001047, при 1000 — 0,001187, при 5000 — 0,001270. Just и Kauko, добившиеся все же достаточной гомогенности реакции между жидкостью и газом и установившие, что эти реакции являются реакциями первого порядка, между прочим замечают, что было бы интересно изучить действие  $H_2$  на соли с образованием металла с точки зрения выяснения затронутых ими вопросов о соотношении скорости диффузии газа в жидкость и скорости самого химического процесса. Кроме того представляют собой большой интерес работы Grube<sup>5</sup>, Stelling'a<sup>6</sup> об электрическом поведении Pt в солянокислых растворах. Во избежание гидролиза в водных растворах  $PtCl_4$ , ведущего к образованию, на ряду с  $H_2PtCl_6$ , ряда гидроксисоединений типа  $H_2Pt(OH)_2Cl_4$  и т. д., наши опыты проводились в солянокислой среде. Естественно, вставал перед нами вопрос о том, являются ли процессы восстановления водородом растворов платиновых солей ионными процессами, при которых происходит разряд ионов благородных металлов за счет электронов водородного атома, или же процесс восстановления проходит через различные стадии гидролиза до металла. В качестве рабочей гипотезы в работе по восстановлению  $H_2PtCl_6$  водородом при низких температурах в присутствии свободной HCl, когда до минимума сведена возможность гидролиза, мы придерживались следующей схемы процесса восстановления:

I. Диффузия  $H_2$  в раствор  $H_2PtCl_6$ .

II. Разряд ионов в последовательности, соответствующей потенциалам перехода их в низшую степень окисления:

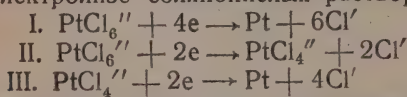


или

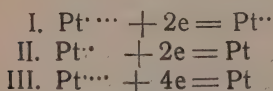
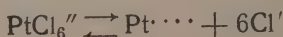


III. Переход из жидкой фазы в твердую — осаждение черни с последующим каталитическим действием.

Возможны ли указанные нами процессы разряда ионов и в какой последовательности они будут происходить при пропускании  $H_2$  в раствор  $H_2PtCl_6$ ? На основании аналогии с процессами, протекающими при электролизе  $H_2PtCl_6$ , можно сказать, что все эти процессы возможны, но последовательность их очень трудно предсказать, так как по словам авторитетного электрохимика Grube<sup>5</sup>, несмотря на большое теоретическое и практическое значение платиновых металлов, наши знания об их электрохимическом поведении до сих пор совершенно недостаточны. Все некоторые указания о возможной последовательности отдельных стадий разряда ионов Pt можно найти в работах Grube и Stelling'a. Установлено, например, при электролизе солянокислых растворов на катоде происходят следующие процессы



или благодаря частичной диссоциации



причем в цитированной уже нами работе Grube указывается, что во время электролиза  $H_2PtCl_6$  желто-оранжевый цвет электролита изменяется в темнокрасный, что говорит об образовании промежуточного соединения  $H_2PtCl_4$ . Факт образования  $H_2PtCl_4$  при электролизе указывает на возможность промежуточного процесса  $PtCl_6'' + H_2 \rightarrow PtCl_4'' + 2HCl$  и при восстановлении  $H_2PtCl_6$  водородом. Но будет ли

т процесс протекать до или одновременно с образованием черни по равенствам:  $\text{PtCl}_6'' + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + 6\text{HCl}$  и  $\text{PtCl}_4'' + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + 4\text{HCl}$ ? При электролизе, по мнению Stelling'a, благодаря близости нормальных процентов  $\text{PtCl}_6''/\text{PtCl}_4'' = 0,74$   $\text{PtCl}_6''/\text{Pt} = 0,76$  и  $\text{PtCl}_4''/\text{Pt} = 0,78$ , имеет место одновременное течение всех указанных процессов.

Эти данные о потенциалах в особенности в отношении процессов  $\text{Pt}'''/\text{Pt}$  и  $\text{Pt}''/\text{Pt}$  являются очень приближенными и определены лишь косвенным путем, так как при погружении Pt электрода в растворы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  или  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  хотя и устанавливается определенный потенциал, но его величина зависит не только от концентрации раствора, но прежде всего от природы электрода. Это говорит о том, что измеряемые потенциалы не определяются процессами  $\text{Pt}''' + 4\text{e} \rightarrow \text{Pt}$  или  $\text{Pt}'' + 2\text{e} \rightarrow \text{Pt}$ . Так, например, по опытам Stelling'a потенциал гладкого платинового электрода в 0,1 н.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в присутствии 2,5 н.  $\text{HCl}$  колебался от 0,947 до 0,756; платинированным же Pt электродом в этих же условиях получались  $E_h$  от 0,758 V до 0,78 V. В наших опытах с гладким Pt-электродом в растворах 0,1 н.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и 0,1 н.  $\text{HCl}$   $E_h$  колебался от 0,84 до +0,86; в растворах 0,1 н.  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  с 2 н.  $\text{HCl}$  от +0,69 до 0,705.

Более или менее установленным признается только нормальный потенциал  $\text{PtCl}_6''/\text{PtCl}_4'' = +0,72$  V. Таким образом, на основании имеющихся данных о потенциалах очень трудно предусмотреть последовательность отдельных стадий при восстановлении  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  водородом.

Наши опыты ставили следующие задачи:

I. Создать условия, при которых скорость восстановления раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  водородом не зависела бы от скорости диффузии  $\text{H}_2$  в жидкость.

II. Выяснить, является ли реакция восстановления Pt автокаталитической.

III. Выяснить, какова последовательность стадий при восстановлении  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  водородом до металлической черни и не имеется ли связи между этой последовательностью и потенциалами переходов  $\text{Pt}'''/\text{Pt}''$ ,  $\text{Pt}'''/\text{Pt}$  и  $\text{Pt}''/\text{Pt}$ .

Для создания условий гомогенности реакции между раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{H}_2$  шли теми же путями, как и в опытах с  $\text{PdCl}_2$ , а именно или пропускали  $\text{H}_2$  атмосферным давлением через распылитель при размешивании в 1000 об/мин., применяли повышенное давление  $\text{H}_2$  также при размешивании раствора со скоростью 500—600 об/мин.

Методика опытов описана в предыдущей статье.

Для опытов брался раствор 0,1 н.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , содержащий 4,88 г Pt в 1 л, который готовился или растворением кристаллической  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в  $\text{HCl}$  различной концентрации или многократным выпариванием раствора Pt в царской водке с последующим разбавлением и анализом на Pt и Cl и затем разбавлением соляной кислотой до нужной концентрации  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и свободной  $\text{HCl}$ .

Анализ продуктов после опыта проводился следующим образом: если получалась Pt-чернь, то она отфильтровывалась, промывалась водой и высушивалась или окислялась в токе  $\text{H}_2$  до постоянного веса и взвешивалась. Фильтрат с промывочными водами доводился до определенного объема, и в отдельных пробах определялось, во-первых, количество  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  потенциометрическим титрованием  $\text{KMnO}_4$  по методу Гринберга и Птицына, во-вторых, общее количество Pt в растворе или осадке титрованием  $\text{KMnO}_4$  после восстановления  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  раствором полухлористой меди осаждением в виде черни формалином, или в виде хлороплатината аммония, или последующим прокаливанием в токе  $\text{H}_2$  и взвешиванием Pt.

# 1. Зависимость скорости реакции от диффузии $\text{H}_2$ и создание условий „гомогенности“

Если опыты восстановления растворов благородных металлов водородом проводятся в бомбе Ипатьева, без размешивания, то оказывается, что как с  $\text{PdCl}_2$ , так и с  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  происходит неравномерное течение реакции по объему жидкости,



благодаря медленной диффузии  $H_2$  в жидкость даже под давлением  $H_2$ . В результате этого при наличии бесцветного раствора в верхних слоях и Pt-черни на дне реакционного сосуда можно наблюдать градации цветов в промежуточных слоях красно-бурого до исходного оранжево-желтого. Следовательно, ни о какой гомогенности в опытах без размешивания не может быть речи, а тем самым исключается возможность иметь суждение о последовательности отдельных стадий восстановления так как в разных слоях жидкости по мере насыщения их водородом могут проходить различные процессы и с разной скоростью в зависимости от наличной концентрации раствора Pt.

В опытах под давлением  $H_2$  в автоклаве с размешиванием получаются гораздо лучшие условия для равномерного течения реакции, хотя и здесь скорость реакции пропорциональна не только давлению  $H_2$ , но и числу оборотов мешалки в минуту. Так например, константа скорости реакции



при 500 об/мин. при  $25^\circ$  и атмосферном давлении  $H_2$  равна 0,000346, а при 1000 об/мин. и тех же прочих условиях 0,000688. При увеличении давления  $H_2$  до 10 атмосфер при прочих равных условиях и при 500 об. мешалки константа скорости увеличивается примерно в 10 раз (0,00344). На основании этих данных мы не считаем возможным говорить о полной равномерности течения реакции между  $H_2PtCl_6$  и  $H_2$ , но вынуждены были ограничиться опытами с определенной скоростью размешивания из-за технических трудностей, связанных с невозможностью значительно увеличить число оборотов мешалки в автоклаве при повышенном давлении  $H_2$ .

## 2. Механизм восстановления раствора $H_2PtCl_6$ водородом

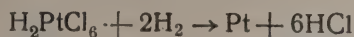
Уже из первых ориентировочных опытов восстановления 0,1 н. раствора  $H_2PtCl_6$  в присутствии 0,01 н. свободной HCl выяснилось, что водород при атмосферном давлении и комнатной температуре очень медленно взаимодействует с  $H_2PtCl_6$  по сравнению с  $PdCl_2$ . Так, если из 0,01 н. раствора  $PdCl_2$  можно полностью вытеснить за 15 мин. Pd-чернь в условиях хорошего распыления  $H_2$  при 1000 об/мин., то из 0,01 н. раствора  $H_2PtCl_6$  в этих же условиях Pt-чернь не получается свыше 10 часов, причем происходит лишь постепенное побурение раствора. Полное же вытеснение Pt-черни было достигнуто только за 19 часов. Этими предварительными опытами было установлено, что добавленная в начале опыта к раствору  $H_2PtCl_6$  Pt-чернь значительно ускоряет реакцию, в результате чего полное осаждение Pt из 0,01 н. раствора  $H_2PtCl_6$  достигается в течение 2—3 часов в зависимости от количества добавленного катализатора. В виду очень малой скорости реакции при атмосферном давлении дальнейшие опыты проводились при повышенном давлении  $H_2$  (от 10 атм.). В табл. 1 даны результаты этих опытов, проведенных при температуре  $25^\circ$ , с 50 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора  $H_2PtCl_6$  в присутствии 0,1 н. свободный HCl, при скорости размешивания от 500 до 600 об/мин.

ТАБЛИЦА 1

№ оп.	Давлен. $H_2$ в атм.	Продолж. оп. в час.	Результаты
1	10	1	Черни нет. Восстановилось 19,3% Pt <sup>IV</sup> в Pt <sup>II</sup>
2	10	2	" " " 34,4% Pt <sup>IV</sup> в Pt <sup>II</sup>
3	10	4	" " " 56,6% Pt <sup>IV</sup> в Pt <sup>II</sup>
4	10	5	Следы черни. " 62% Pt <sup>IV</sup> в Pt <sup>II</sup>
5	10	6	Выпало 35% Pt-черни. В растворе только Pt <sup>IV</sup>
6	10	6,10	Выпало 81% Pt-черни. В растворе только Pt <sup>IV</sup>
7	10	10	Выпало 100% Pt-черни. В растворе следы Pt <sup>IV</sup>
8	10	20	Выпало 100% Pt-черни.
9	100	2	Выпало 100% Pt-черни.



Из табл. 1 видно, что в первую очередь происходит восстановление  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  до  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  без образования черни. Как видно из наших данных, Pt-чернь не образуется даже при наличии в смеси 56%  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ . По достижении 60—62%  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  смеси появляется Pt-чернь на 5-м часу реакции и быстро при автокаталитическом процессе выделившейся Pt проходит до конца как восстановление до двухвалентной формы, так и одновременно до металлической. Происходит ли при восстановлении  $\text{PtCl}_6$  водородом процесс



и он и протекает, то во всяком случае после того, как предварительно большая часть  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  превратится в  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ , после чего не исключена возможность протекания всех трех потенциалов в ходе реакции:

$$\frac{\text{PtCl}_6''}{\text{PtCl}_4''} = \frac{\text{Pt}''}{\text{Pt}} = \frac{\text{Pt}}{\text{Pt}}$$

возможность определенного равновесия между всеми компонентами раствора передвиганием этого равновесия в сторону образования Pt-черни по мере пропускания  $\text{H}_2$  \*.

### 3. Влияние добавок кислот и солей на восстановление $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ и $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ водородом

Интересно было проверить влияние добавок кислот  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , а также  $\text{Cl}_2$  на ход восстановления  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  и сравнить данные с результатами, имеющимися в 1 нашей статье по восстановлению  $\text{PdCl}_2$ .

Раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  был приготовлен восстановлением 1 н. раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  до 60 атм. давления и 25° в автоклаве с мешалкой. При этом оказалось, что в течение 1 часа этот раствор восстанавливается полностью до  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  и образуется некоторое количество (10—15%) Pt-черни и затем уже идет восстановление  $\text{PtCl}_4$ , за 2 часа выпадает 32% Pt, за 4 часа — 66% и т. д. Если остановить процесс через 1 час, отфильтровать Pt-чернь, то в красно-буром фильтрате будет оставаться только  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ . Эти свежеприготовленные растворы  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  были использованы для изучения влияния добавок.

Результаты даны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

оп.	Концентр. раств. Pt	Концентр. добавки	Давлен. Н <sub>2</sub>	Т-ра	Скорость разм. об/мин.	Продолж. опыта час	Результаты	
							% Pt в осадке	% Pt'
2 3 4 5 6	0,1 н. Н <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1 н. HCl	10	25°	500	2	0	31
	То же	1 н. HCl	10	25°	500	2	0	20,7
	" "	6 н. HCl	10	25°	500	2	0	9,6
	" "	Без доб.	30	25°	500	2	31	69
	" "	1 н. HCl	30	25	500	2	0	62
7 8 9	0,1 н. Н <sub>2</sub> "PtCl <sub>4</sub>	0,1 н. HCl	30	25°	500	2	12,4	87,6
	То же	1 н. HCl	30	25°	500	2	6,7	93,3
	" "	1 н. HNO <sub>3</sub>	30	25°	500	2	70	30
10 11	0,1 н. Н <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1 н. HNO <sub>3</sub>	30	25°	500	2	100	
	0,1 н. PdCl <sub>2</sub>	1 н. HNO <sub>3</sub>	30	25°	500	10 мин.	100	
							Pd-черни	

Как видно из первых 7 опытов, при увеличении концентрации  $\text{HCl}$  процесс восстановления водородом как  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  до  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ , так и  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  до Pt-черни замедляется. Это замедление, по аналогии с таким же явлением при восстановлении

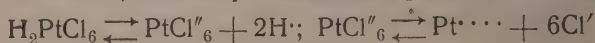
\* Вопрос о связи между последовательностью реакций и потенциалами четырех- и двухвалентной платины будет освещен в следующей статье по разделению благородных металлов от друга в смеси.

$\text{PtCl}_2$  водородом, мы объясняем смещением равновесий:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \rightleftharpoons 2\text{H}^\cdot + \text{PtCl}_6$ ,  $\text{PtCl}_6 \rightleftharpoons \text{Pt}^\cdot \cdots + 6\text{Cl}^\cdot$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^\cdot + \text{PtCl}_4$ ,  $\text{PtCl}_4 \rightleftharpoons \text{Pt}^\cdot \cdots + 4\text{Cl}^\cdot$  справа влево в сторону уменьшения концентраций  $\text{Pt}^\cdot \cdots$  и  $\text{Pt}^\cdot$  при добавке  $\text{HCl}$ .

Иное ускоряющее действие, гораздо труднее объяснимое, оказывает  $\text{HN}_3$  и процесс восстановления растворов  $\text{Pt}$ . Как видно из опытов 8 и 9, повидимому ускоряющее действие  $\text{HNO}_3$  на процесс восстановления сводится к образованию  $\text{HNO}$  или  $\text{NH}_2\text{OH}$ , которые и ускоряют восстановление  $\text{Pt}$ . Как показали Manchot, Gall<sup>6</sup>, восстановление  $\text{HNO}_3$  водородом идет даже при атмосферном давлении в присутствии  $\text{Pt}$ -катализатора. Поэтому мы допускаем, что в наших опытах в первую очередь образуется  $\text{Pt}$ , ускоряющая затем процесс  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  а затем  $\text{HNO}_2$  в свою очередь способствует восстановлению  $\text{Pt}$ . Если допустить что возможно образование нитросоединений  $\text{Pt}$ , легче восстанавливающихся водородом, тогда трудно объяснить тот факт, что при добавке к  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  более концентрированного  $\text{HNO}_3$  (3 н.) происходит сильное замедление процесса восстановления  $\text{Pt}$ . При нашем предположении этот факт объясняется тем, что при более высоких концентрациях  $\text{HNO}_3$  в первую очередь  $\text{H}_2$  взаимодействует с нею, поэтому  $\text{Pt}$  не образуется и нет взаимного каталитического действия. Такая же картина наблюдается при добавке к раствору  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  другого окислителя  $\text{FeCl}_3$ . При низких концентрациях  $\text{FeCl}_3$  (0,05 н.)  $\text{FeCl}_3$  не задерживает осаждения  $\text{Pt}$  водородом (за 2 часа выпадает 100%  $\text{Pt}$ -черни), но при более высоких концентрациях  $\text{FeCl}_3$  сперва не получается ни черни ни  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ , а идет восстановление  $\text{FeCl}_3$  до  $\text{FeCl}_2$ , через 10—1 час. при 100 атм. давления можно добиться полного осаждения  $\text{Pt}$ -черни.

#### Выводы

1. Скорость восстановления растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  водородом как при атмосферном, так и повышенном давлении (10—60 атм.) зависит от скорости размешивания т. е. от диффузии  $\text{H}_2$  в жидкость.
2. Восстановление  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  водородом в солянокислой среде идет в первую очередь до  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  и затем до  $\text{Pt}$ -черни, причем последняя действует автокаталитически на дальнейший процесс.
3. При увеличении концентрации свободной  $\text{HCl}$  происходит обеднение растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ионами  $\text{Pt}^\cdot \cdots$  и  $\text{Pt}^\cdot$ , благодаря смещению равновесия справа налево



и замедление реакции вытеснения  $\text{Pt}$ -черни.

4. При добавке окислителей  $\text{HNO}_3$  и  $\text{FeCl}_3$  в значительной концентрации к раствору  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  происходит в первую очередь взаимодействие  $\text{H}_2$  с более сильным окислителем, в результате чего восстановление  $\text{Pt}$  может сильно задержаться.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brunner, Pogg. Ann. 122, 153 (1864).—2. Phillips, Am. Chem. Journ. 16, 2 (1894).—3. В. Н. Ипатьев и Андреевский, С. г. 103, 51 (1926).—4. Just i Kalko, Z. phys. Ch. 76, 615 (1911).—5. Grube u. Reinhardt, Z. Elektroch. 37, 307 (1931).—6. Stelling, Z. Elektroch. 37, 321 (1931).—7. Ferrey, J. Chem. Soc. 202 (1928).—8. Manchot u. Gall, Ber. 58, 483 (1925).

Поступило в Редакцию  
26 июля 1934 г.



ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЯХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ С ПИРОГАЛЛОЛОМ И ГАЛЛОВОЙ  
КИСЛОТОЙИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КОЛОРИМЕТРИ-  
ЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ <sup>1</sup>

Ф. М. Шемякин и Т. В. Вашедченко

Моск. госуниверситет, Химфак, кафедра аналитической химии

Церий вместе с другими элементами редких земель принадлежит, как известно, третьей аналитической группе. По химическим свойствам редкоземельные элементы очень близки между собою, а потому разделение их друг от друга представляет большие затруднения, в частности лантан и торий являются постоянными спутниками церия. Цветные реакции на церий Файгля,<sup>2</sup> Комаровского и Коренна,<sup>3</sup> несмотря на свою чувствительность, не применимы в присутствии ряда других металлов. Отсюда ясно, что описанные в предыдущем сообщении реакции церия должны представлять определенный интерес, так как синего окрашивания, которое дают с церием пирогаллол или галловая кислота, не дает ни один из металлов третьей аналитической группы. Этой реакции не дают также ни лантан ни торий.

В настоящем сообщении нами была изучена эта реакция на церий методом угольника Гиббса. Кроме того на основе этого исследования оказалось возможным разработать метод колориметрического определения церия. Единственный колориметрический метод определения церия, известный в литературе, предложен Е. Бенцом и разработан Скоттом.<sup>4</sup>

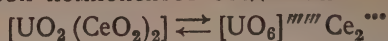
Есть указания на то, что определения церия перекисью водорода можно проводить в слабо кислой или щелочной среде.<sup>5</sup> В нейтральной среде его также можно определять, только с прибавлением избытка хинин-хлоргидрата. Метод определения церия основан на появлении интенсивного окрашивания от желтого до красно-желтого цвета. В кислых растворах реакция прекращается. Это бывает в присутствии таких солей, которые вследствие гидролиза становятся кислыми. Поэтому реакция с хинин-хлоргидратом не подходит при наличии солей тория или циркония, не применима в присутствии лантана. Желтое окрашивание титана перекисью водорода ослабляется от применения хинин-хлоргидрата и при небольшом количестве титана исчезает совсем. Определение церия в присутствии титана этим методом менее чувствительно вследствие гидролиза солей титановой кислоты. Этот колориметрический метод определения церия не дает точных результатов и применяется только при технических анализах.

Гоффманом<sup>6</sup> описано интересное явление, заключающееся в том, что в расплавленном хлористом марганце серноокислый церий и серноокислый уранил реагируют друг с другом, образуя двойное соединение  $2\text{CeO}_2 \cdot \text{UO}_2$ , окрашенное интенсивно-синий цвет. Это окраска, не свойственная ни одному из компонентов, объясняется за то, что двойная окись действительно представляет собой химическое

52  
52  
52  
52



соединение, окраска же видимо относится к типу конститутивных, т. е. не является продуктом сложения окрасок компонентов соединения



но возникает вследствие того, что составные части молекулы переходят обратим под действием световых колебаний из одной степени окисления в другую. С этой точки зрения быть может объясняется также синее окрашивание, получающееся при взаимодействии церия с пирогаллом или же галловой кислотой в аммиачной среде

### Экспериментальная часть

Церий с пирогаллолом в аммиачной среде дает, в зависимости от концентрации, аморфный темносиний осадок или фиолетовый раствор различной интенсивности. Осадок хорошо сохраняется под водой, но легко окисляется на воздухе. Жидкость над осадком так же, как и фиолетовый раствор, с течением времени бурееет от окисления пирогаллола.

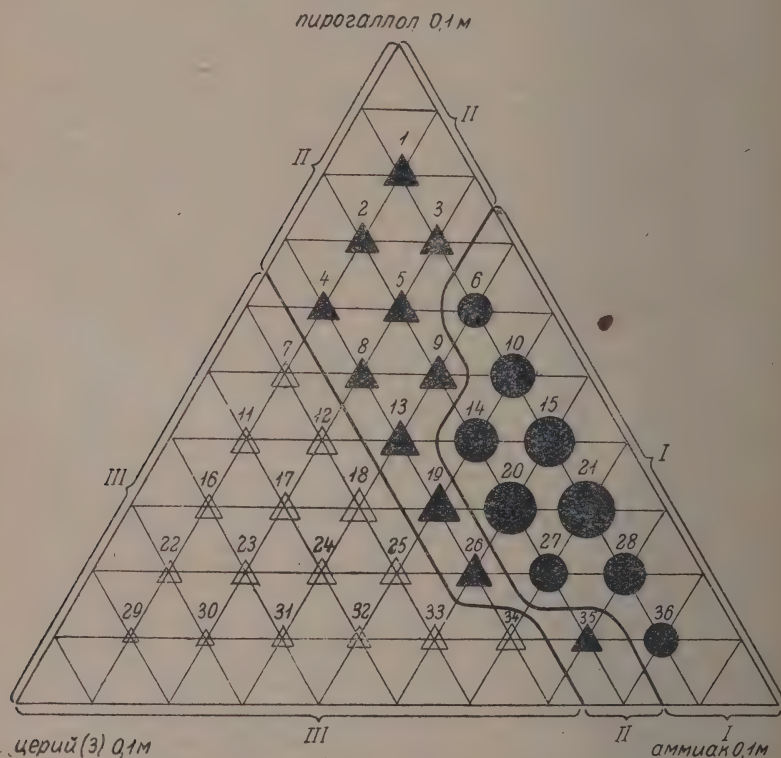


Рис. 1.

- I—область темносиних осадков.
- II—область фиолетовых осадков.
- III—область фиолетовых золь.
- темносиний осадок.
- ▲—фиолетовый осадок.
- △—фиолетовый золь.

Величина кружка и треугольника указывает на интенсивность окраски.

Изучение зависимости этой реакции от соотношения концентрации реагирующих веществ и определение оптимальных условий получения максимальной интенсивности окраски было проведено методом треугольника Гиббса. Состав каждой точки в треугольнике отвечает определенному соотношению трех исходных компонентов:

- 1) раствора соли азотнокислого церия,
- 2) раствора пирогаллола или галловой кислоты и
- 3) раствора аммиака.

Например, точке 9 соответствуют 2 см<sup>3</sup> раствора церия, 5 см<sup>3</sup> раствора пирогаллола и 3 см<sup>3</sup> раствора аммиака. Таким образом сумма объемов всегда равняется 10 см<sup>3</sup>.

Определение производилось в водных растворах, при дневном освещении, в обычных пробирках, приблизительно подобранных по диаметру и сорту стекла. рис. 1 и 2 сопоставлены главнейшие результаты, полученные при исследовании зависимости реакции церия (3) азотнокислого с аммиаком и пирогаллолом при различных концентрациях реагирующих веществ. Для исследования были взяты: азотнокислый церий Мерка, пирогаллол Кальбаума, аммиак химически-чистый, испытанный на чистоту по Мерку.<sup>7</sup>

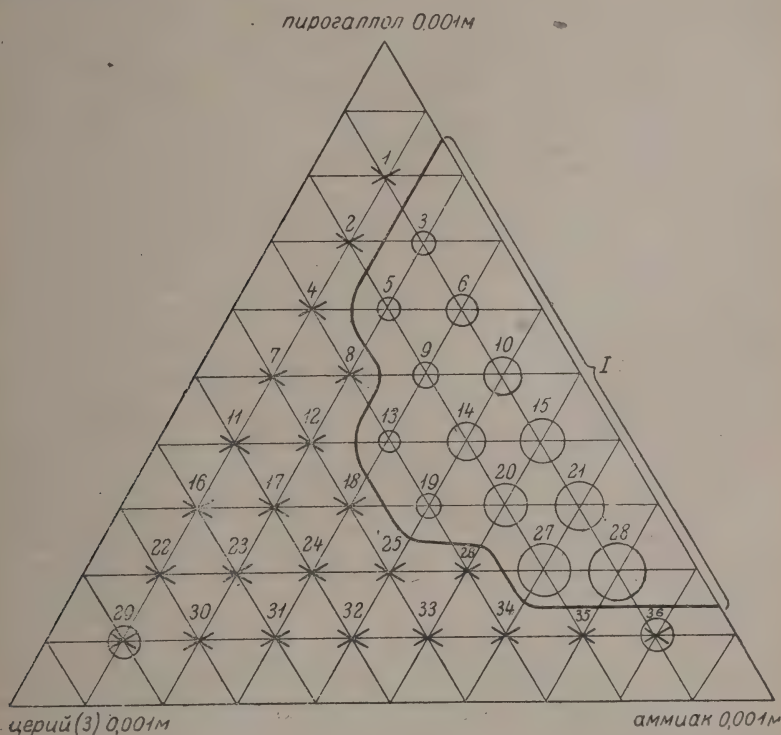


Рис. 2.

○ — светлофиолетовое окрашивание золя.

Величина кружка указывает на интенсивность светлофиолетового окрашивания.

△ — бесцветный раствор.

× — область светлофиолетовых оттенков золя, наблюдаемых при рассматривании сверху через столб жидкости.

Исследование было произведено для 3 различных исходных концентраций азотнокислого церия, пирогаллола и аммиака.

Азотнокислый церий.

Пирогаллол

Аммиак

Исходные концентрации в молях:

0,1  
0,01  
0,001

0,1  
0,01  
0,001

0,1  
0,01  
0,001

На рис. 1 изображен первый случай, на рис. 2 — третий случай.

Черными кружками обозначена область выпадения темносинего осадка, черными треугольниками — область выпадения фиолетового осадка, белыми треугольниками — область образования фиолетового золя.

Размер фигуры указывает приблизительно на количество осадка и на интенсивность окраски золя.

Как видно из рис. 1, при уменьшении концентрации церия от 0,1 до 0,01 м от области фиолетовых зелей мы постепенно переходим к области фиолетовых, наконец, синих осадков.

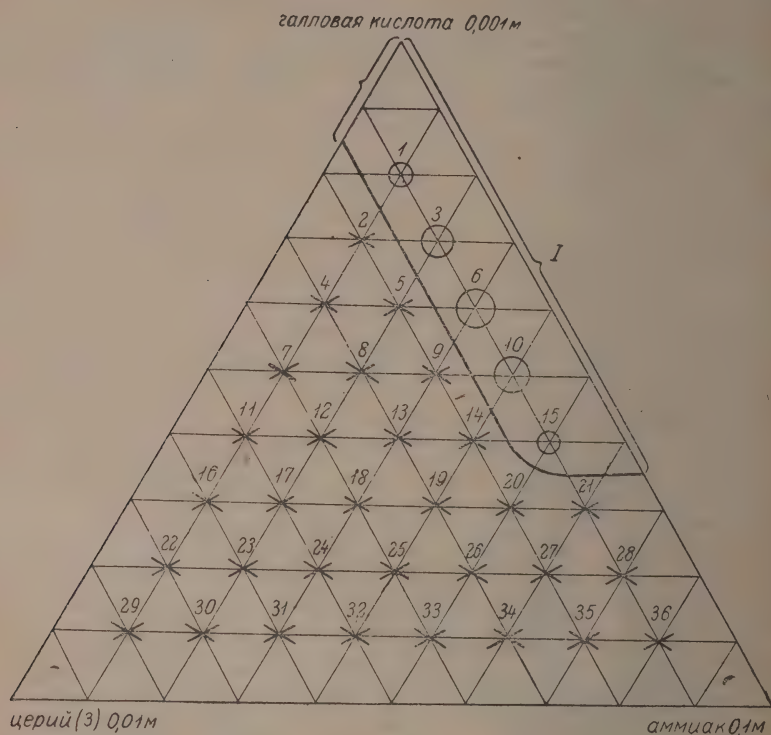


Рис. 3.

○ — светлофиолетовое окрашивание золя.  
 × — область помутнений и осадков аморфных светлофиолетового цвета или оттенка в таком же растворе.

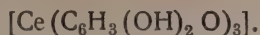
На получаемую картину, как показывает треугольник, решающее значение имеет изменение концентрации церия (3). Оптимум синего максимального осадка лежит ближе к более высоким концентрациям аммиака и к более низким концентрациям пирогаллола. Максимум образования синего осадка приходится на приблизительно 1 см<sup>3</sup> азотнокислого церия, 3—4 см<sup>3</sup> пирогаллола и 5—6 см<sup>3</sup> аммиака.

Уменьшение исходных концентраций 3 компонентов вызывает только количественные ослабления наблюдаемой картины, без качественного ее изменения. Как видно из рис. 2, при исходных концентрациях трех компонентов 0,001 м уменьшение концентрации церия (3) от 0,001 до 0,0001 моля вызывает переход от почти бесцветных зелей к ясно-светлофиолетовым зелям. От изменения концентрации церия (3) получаемая картина и здесь зависит сильнее всего.

Оптимум фиолетовых зелей расположен ближе к более высоким концентрациям аммиака и более низким концентрациям пирогаллола.



Полученные результаты показывают, что оптимальные соотношения концентраций азотнокислого церия (3), пирогаллола и аммиака соответствуют соединению



Порядок приготовления смеси в вышеописанных опытах был следующий: сначала в пробирку вводился пирогаллол, затем церий (3), смесь перемешивалась стеклянной палочкой и к ней прибавлялся аммиак, после чего она вновь перемешивалась стеклянной палочкой. Каждая точка была исследована в двух параллельных повторениях, причем это исследование было повторено 3 раза.

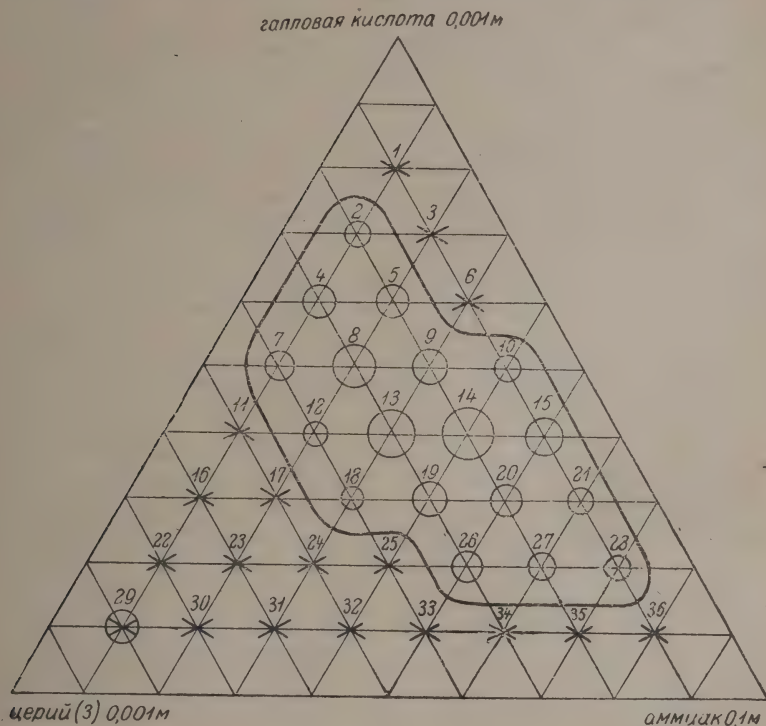


Рис. 4.

В точках, обозначенных  $\times$  и не очерченных замкнутой линией, золь окрашен от едва заметного светлофиолетового цвета (1, 3, 6) до бесцветного; в точке 29 и желтовато-розового в точках 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36.

$\bigcirc$  — светлофиолетовая окраска золь при стоянии стала желто-коричневой. Величина кружка соответствует большей интенсивности окраски.

$\bigcirc$  — светлофиолетовый золь при стоянии стал зеленым.

$\oplus$  — бесцветный раствор.

Подобным же образом была изучена реакция церия (3) с галловой кислотой в аммиачной среде. Галловая кислота была взята Кальбаума. Полученные результаты сопоставлены на рис. 3 и 4.

Так как нас интересовала возможность использования полученных результатов для колориметрического определения церия, то были изучены 0,01—0,001-молярные исходные концентрации церия (3). На рис. видно, что от 0,01 до 0,002 моля церия расположена область слабых помутнений и аморфных небольших осадков светлофиолетового цвета.

При 0,001 моля церия (3) в сторону меньших концентраций аммиака больших концентраций галловой кислоты расположена область образования светлофиолетовых золь.

На рис. 4 изображена та же система при измененных концентрациях церия и галловой кислоты: исходные их концентрации 0,001 моля. Концентрация аммиака осталась та же, 0,1 моля.

Область образования ярких светлофиолетовых зольей переместилась ближе к середине треугольника и соответствовала 0,0001—0,0003 моля церия (3), 0,03—0,05 моля аммиака и 0,0004 моля галловой кислоты. Около этой области расположена довольно обширная область менее ярко окрашенных светлофиолетовых зольей.

Концентрация церия в исходном растворе проверялась весовым путем при осаждении щавелевой кислотой. Осаждение производилось из горячего разбавленного раствора азотнокислого церия при помощи концентрированного раствора щавелевой кислоты. Употребляемая для этого щавелевая кислота была перекристаллизована 2 раза. После 24-часового стояния осадок отфильтровывался, промывался горячей водой, подкисленной щавелевой кислотой, сушился, прокаливался и взвешивался в виде двуокиси церия. Методика заимствована от Мура.<sup>8</sup> Раствор пирогаллола готовился новый для каждой серии определений. Основной 0,1-молярный раствор аммиака готовился из 25% аммиака, для которого был предварительно определен удельный вес. Результаты этого исследования систем азотнокислый церий—пирогаллол—аммиак и азотнокислый церий—галловая кислота—аммиак показали, что для целей колориметрического определения более подходит галловая кислота, как менее подверженная окислению.

Для того чтобы еще больше задержать окисление, к раствору аммиака целесообразно прибавлять сульфит натрия. Наиболее удобно растворять 1 г кристаллического 7-водного сульфита натрия в 100 см<sup>3</sup> 0,1-молярного раствора аммиака при концентрации церия (3) равной 0,001 моля и такой же концентрации галловой кислоты. Сульфит натрия в этом случае является наиболее подходящим восстановителем, задерживающим процесс окисления. Органические кислоты, как например винная, лимонная, щавелевая и уксусная, а также соляная и серная, легко разлагают синие осадки церия с пирогаллолом, галловой кислотой и таннином, причем образуются бесцветные и желтые и желтовато-розоватые растворы. При пропускании сернистого газа через растворы, содержащие осадки церия с пирогаллолом, галловой кислотой и таннином, растворы светлеют и почти обесцвечиваются, при избытке сернистого газа обесцвечивается также и синий осадок. С резорцином церий (3) в аммиачной среде не дает окрашенного осадка или раствора. В кислой и нейтральной среде также получается бесцветный раствор.

Нами было выяснено влияние сульфита натрия на окраску фиолетового золья соответствующую оптимальным условиям: 4 см<sup>3</sup> 0,001-молярной галловой кислоты, 2 см<sup>3</sup> 0,001-молярного нитрата церия (3), 4 см<sup>3</sup> 0,1-молярного аммиака, содержащего 1% раствор сульфита натрия. Опыты удобно производить в градуированных цилиндрах с притертыми пробками. Пространство, не занятое раствором, до пробки заливалось индифферентной жидкостью: эфиром, бензолом, минеральным маслом. В этих условиях, особенно в случае эфира, синяя фиолетовая окраска золья оказывается устойчивой продолжительное время.

Метод серий цилиндров Несслера может быть рекомендован для колориметрического определения церия в пределах концентраций церия (3) от 0,0002 до 0,00001 моля. При более высоких концентрациях церия окраска слабеет и при 0,002 моля выделяется аморфный слегка фиолетовый осадок. Полученные результаты сопоставлены в табл. 1.

Порядок приготовления растворов был следующий:

- 1) галловая кислота,
- 2) раствор церия,
- 3) вода,
- 4) перемешивание,
- 5) аммиак и сульфит натрия (свежеприготовленный),

- 6) перемешивание,  
7) эфир до пробки.

Наблюдение велось через одну-две минуты после приготовления смеси. Цилиндры подбирались одинакового стекла, диаметра и окраски и сравнивались при дневном рассеянном освещении и температуре  $18^{\circ}$ . Таким образом колориметрическое определение церия (3) методом серий вполне возможно производить этим путем.

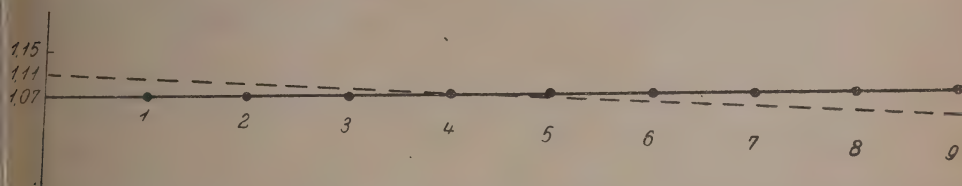
ТАБЛИЦА 1

Общий объем смеси  $10 \text{ см}^3$

Галловой кислоты  $2,7 \text{ см}^3$ , аммиака  $0,1$ , моля (с  $1\%$  сульфатом натрия)  $5,3 \text{ см}^3$

Концентрация церия (3) в молях	Окраска	Окраска по шкале Оствальда
$2 \cdot 10^{-4}$	Яркофиолетов. раствор	12, VI—VIII, 1c
$6 \cdot 10^{-4}$	Светлофиолет. "	12, IV—VI, ni
$2 \cdot 10^{-4}$	Серо-фиолет. "	12, II—IV, ie
$3 \cdot 10^{-5}$	Светлозеленый, коричневатый раствор	2, II, ge
$1 \cdot 10^{-5}$ т. е.	Светлозеленый раствор	1, IV—VI почти ga
$2 \cdot 10^{-4}$ мг церия		
$1 \text{ см}^3$	Светлозеленый, однако отличный по оттенку от предыдущего	1 IV—VI, ga

Применение колориметра Дюбоска, Крюсса или другого возможно только в том интервале от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моля, где раствор приблизительно следует



5. Кривая изменения отношений высот в колориметре Крюсса с изменением концентрации церия.

Отношение концентраций церия в  $2 \cdot 10^{-5}$  на  $1 \text{ см}^3$

$$\begin{array}{lll}
 1 - \frac{3,42}{3,00}; & 2 - \frac{3,80}{3,42}; & 3 - \frac{4,20}{3,80}; \\
 4 - \frac{4,65}{4,20}; & 5 - \frac{5,16}{4,65}; & 6 - \frac{5,73}{5,16}; \\
 7 - \frac{6,36}{5,73}; & 8 - \frac{7,03}{6,36}; & 9 - \frac{7,80}{7,03}.
 \end{array}$$

закону Ламберта—Бера. При более низких концентрациях меняется самый тон окраски золя. При концентрациях выше  $3 \cdot 10^{-4}$  моля окраска золя слабеет и приблизительно пропорционально увеличению концентрации церия и, наконец, при  $10^{-4}$  моля выделяется почти бесцветный аморфный осадок. Кривая, иллюстрирующая применимость закона Ламберта—Бера, изображена на рис. 5.



## Выводы

1. Методом треугольника Гиббса изучены системы: церий — пирогалловый ангидрид — церий — галловая кислота — антрахинон.
2. Из всех данных вычислены оптимальные условия получения устойчивых висмутовых солей.
3. Прибавление сульфата натрия в избытке соли слоем индифферентной или воды увеличивает устойчивость окраски соли.
4. Предложен метод колориметрического определения церия галловой кислотой в кислой среде, в цилиндрах Несслера и в колориметре.

Поступило в редакцию

1 июня 1964 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Шейкина, *Z. anorg. allg. Chem.* 217, 273 (1954), 261, O. X. 4, 248 (1956).
2. Ф. Файстах, *Качественный анализ*, 1953, стр. 203—204. — 3. Там же, стр. 205—206.
4. E. Böttger, *Z. anorg. Chem.* 330 (1902), W. Scott, *Standards Methods*, V. 1, p. 136 (1925).
5. J. Lohmann and A. Ullrich, *Z. analyt. Chem.* 76, 348. — 6. Hoffmann and Rosenfeld, *Z. anorg. Chem.* 342, 273 (1905). — 7. Merck, *Prüfung der Chem. Reagentien auf Reinheit*, 19. Aufl. — 8. P. Murr, *Chem. analyt. reagentien*, 1900 г., стр. 42.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЫШЬЯКОВИСТОГО ВОДОРОДА  
В ВОЗДУХЕ

Б. А. Рашкован

Био-химическая лаборатория Укр. Института патологии и гигиены труда, Харьков. Зав.  
лабораторией В. Г. Гуревич

Работа предпринята с целью дать удобный и простой метод количественного определения мышьяковистого водорода в воздухе. Особенности определения мышьяковистого водорода в воздухе заключаются в том, что мы здесь имеем дело с очень ядовитым ядом, обычно находящимся в воздухе в очень малых концентрациях. Метод количественного определения мышьяковистого водорода в воздухе должен поэтому отличаться большой чувствительностью. Методы, применяемые в технике для количественного определения мышьяковистого водорода (весовые и титрометрические), для этой цели непригодны, вследствие их малой чувствительности. Наиболее чувствительными методами определения мышьяковистого водорода являются колориметрические, в основе которых лежит реакция Гутцайта. В литературе мы встретили только одну работу по определению малых концентраций мышьяковистого водорода в воздухе — это работа Селиванова.<sup>1</sup> Автор сводит свой способ к колориметрированию по Зангер-Блеку.

Недостатки метода заключаются в следующем:

1. Приготовление стандартов отличается продолжительностью и кропотливостью; кроме того они относительно не стойки.
2. Сам анализ отличается продолжительностью. На одно восстановление каждой пробы по Селиванову требуется 4—5 часов.
3. Длина окраски, равномерное распределение ее с обеих сторон бумажки, чистота границы окрашенной и неокрашенной части зависят не только от абсолютного содержания мышьяка в пробе, но и от скорости реакции, которая со своей стороны обуславливается целым рядом факторов (концентрация кислоты, степень активации и измельчения цинка, температура, диаметр отверстия для выхода газа и пр.).
4. Мышьяковистый водород сначала окисляется в мышьяковую кислоту, а затем частично восстанавливается до мышьяковистого водорода; это удлинит работу и ведет к потерям.

В настоящей работе изучалась возможность количественного определения мышьяковистого водорода в воздухе, по мышьяковой кислоте, применением реакций Дениже.<sup>2</sup> Попутно выяснялась сущность действия кислот на эту реакцию, и детально изучалось влияние кислотности на образование мышьяково-молибденовой сини. Это дало возможность разработать метод, отличающийся высокой степенью чувствительности.

Реакция Дениже, как известно, сводится к следующему: молибденовая кислота под влиянием восстановителей дает окрашенное в синий цвет соединение — молиб-

<sup>1</sup> Э. В. Селиванов, Гигиена труда, 1928 г., № 10, 14.

<sup>2</sup> G. Deniger, C. r., 171, 802—4 (1920). Zbl. II, 339, 1921.

деную синь. Соединение это нерастворимо в эфире и амиловом спирте. Если ж к раствору молибденовой кислоты добавить фосфорной, мышьяковой или кремнево-кислоты, то при восстановлении образуется стойкое, окрашенное в синий цвет соединение, хорошо растворимое в эфире и амиловом спирте — фосфорно- или мышьяково-молибденовая синь. Полагают, что в этом случае сначала образуются соответствующие комплексные фосфорно-молибденовая или мышьяково-молибденовая кислоты, которые уже затем восстанавливаются в окрашенные соединения. Формулы и структуры этих окрашенных соединений не изучены. Наиболее детально изучил влияние кислотности и солей на образование фосфорно-молибденовой сини Е. Тронт и А. Мейер<sup>1</sup> и Н. Е. Пестов.<sup>2</sup> Для мышьяковой кислоты такого детального изучения проведено не было. Мы занимались детальным изучением наилучших условий образования мышьяково-молибденовой сини при малых концентрациях мышьяково-кислоты, с целью последующего применения для определения мышьяковистого водорода в воздухе. Наилучшими условиями мы считали те, при которых получаемая окраска имеет максимальную интенсивность, а пустые опыты или совсем не окрашены или получаемая окраска достигает возможного минимума. Трудность задачи заключается в том, что мы здесь имеем дело с относительно большим количеством веществ, участвующих в реакционной смеси (молибдат аммония, серная кислота, соляная кислота, мышьяковая кислота, восстановитель). Изменение концентраций каждого из них оказывает существенное влияние на течение реакций образования мышьяково-молибденовой сини. Предстояло таким образом изучить влияние всех этих факторов (концентраций и соотношения всех составных частей реакционной смеси) на интенсивность и стойкость мышьяково-молибденовой сини.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### I. Определение мышьяковой кислоты

###### Влияние серной кислоты.

Еще Дениже и Файгль, предложившие реакцию образования молибденовой сини, указали на большое влияние кислотности на течение реакций. При повышенной кислотности молибденовая синь не образуется, в то время как при этой кислотности можно получить мышьяково-молибденовую и фосфорно-молибденовую синь. При дальнейшем повышении кислотности раствор остается бесцветным даже в присутствии мышьяковой и фосфорной кислот. Последнее обстоятельство Е. Тронт и А. Мейер объясняют тем, что при повышенной кислотности не образуются соответствующие комплексные кислоты. На основании полученного нами экспериментального материала мы полагаем, что нельзя свести действие кислоты исключительно к влиянию кислотности. При одной и той же кислотности, меняя концентрации молибдата и восстановителя, можно получить интенсивно окрашенный или бесцветный раствор. Это подтверждается следующими опытами.

В ряд колбочек вводились переменные количества молибдата аммония и серной кислоты и к ним добавлялись по одной тысячной миллимоля водного раствора мышьяковой кислоты. Общий объем жидкости в каждой колбочке до прибавления восстановителя 20 см<sup>3</sup>. Кислотность колебалась от 0,018 до 0,540 миллимолей серной кислоты на 1 см<sup>3</sup>. В каждую колбочку прибавлялось по 0,7 см<sup>3</sup> свеже-приготовленного раствора хлористого олова, содержащего 0,08 г хлористого олова в 100 см<sup>3</sup> водного раствора. Результаты опытов помещены в таблице 1. Кислотность раствора (графа 5) выражена в миллимолях серной кислоты на 1 см<sup>3</sup> раствора.

$\frac{\text{миллим. H}_2\text{SO}_4}{\text{миллим. MoO}_3}$  (графа 6) означает отношение числа миллимолей серной кислоты к числу миллимолей MoO<sub>3</sub> в исследуемом растворе.

<sup>1</sup> E. Troug and A. H. Meyer, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 1, 136 (1929).

<sup>2</sup> Н. Е. Пестов. Журнал химич. промышленности, 8, № 15—16, 22 (1931).

<sup>3</sup> Везде взятые количества молибдата аммония пересчитывались на моли MoO<sub>3</sub>.



ТАБЛИЦА 1

Влияние кислотности и соотношения между  $H_2SO_4$  и  $MoO_3$  на получение мышьяково-молибденовой сини

В исследуемом растворе содержится			Кислотность в миллимо- лях $H_2SO_4$ на 1 см <sup>3</sup> раствора	мил. $H_2SO_4$ мил. $MoO_3$	Результат после при- бавления восстано- вителя
миллимолей $H_2AsO_4$ в 20 см <sup>3</sup>	миллимолей $H_2SO_4$ в 20 см <sup>3</sup>	миллимолей $MoO_3$ в 20 см <sup>3</sup>			
0,001	0,360	0,006	0,018	60	Не окрашен
0,001	0,360	0,012	0,018	30	Окрашен
0,001	0,720	0,009	0,036	80	Слабо окрашен
0,001	0,720	0,024	0,036	30	Интенсивно окрашен
0,001	5,760	0,064	0,288	90	Не окрашен
0,001	5,760	0,192	0,288	30	Интенсивно окрашен
0,001	7,920	0,132	0,396	60	Слабо окрашен
0,001	7,920	0,264	0,396	30	Интенсивно окрашен
0,001	9,360	0,156	0,468	60	Не окрашен
0,001	9,360	0,312	0,468	30	Интенсивно окрашен
0,001	10,800	0,180	3,540	60	Не окрашен
0,001	10,800	0,360	0,540	30	Интенсивно окрашен

Изучение таблицы 1 показывает, что при одном и том же содержании мышья-  
вой кислоты и при одной и той же кислотности раствор после восстановления  
может оказаться интенсивно окрашенным, слабо окрашенным или неокрашенным  
зависимости от соотношения между количествами серной кислоты и  $MoO_3$ . В каж-  
дых двух следующих друг за другом (начиная с первого) опытах, при одной и той  
же кислотности, один относительно интенсивно окрашен, другой или совсем не  
окрашен или слабо окрашен. Сравнивая опыты 1 и 3 с опытом 12, мы видим, что  
в первых двух, при кислотности 0,018—0,036, один не окрашен, другой слабо  
окрашен, а в последнем при кислотности 0,540, т. е. в 30 и 15 раз большей,  
раствор интенсивно окрасился. Из сопоставления отношения  $\frac{\text{миллим. } H_2SO_4}{\text{миллим. } MoO_3}$  с ре-  
зультатом после восстановления следует, что окраска зависит от этого отношения;  
там, где это отношение равно 30, прибавление восстановителя вызывает интенсивную  
окраску; там же, где это отношение равно 60 и больше, окраска слабая или со-  
вершенно отсутствует. Влияние кислотности и соотношения между  $H_2SO_4$  и  $MoO_3$   
на опытах, не содержащих мышьяковой кислоты, приведено в таблице 2. Кислот-  
ность (графа 4) в таблице 2, как и в 1, выражена в миллимолях серной кислоты  
на 1 см<sup>3</sup> раствора.

Опыты таблицы 2 ставились совершенно так же, как опыты таблицы 1 с той  
же разницей, что в них не введена мышьяковая кислота.

Из таблицы 2 следует, что пустые опыты, т. е. не содержащие мышьяковой кис-  
лоты, при тех же условиях, т. е. при молярном отношении  $\frac{H_2SO_4}{MoO_3} = 30$  и соблюдении  
концентраций восстановителя, или совсем не окрашены или слабо окрашены. Там  
же, где это отношение значительно меньше 30, получается интенсивная окраска  
из „пустых“ опытах. Данные таблиц 1 и 2 показывают, что появление окраски  
зависит не от абсолютного содержания кислоты в растворе, а от отношения  
 $\frac{\text{миллим. } H_2SO_4}{\text{миллим. } MoO_3}$ . Когда это отношение равно примерно 30, „пустые“ опыты или  
совсем не окрашены или слабо окрашены; опыты же, содержащие мышьяковую  
кислоту, при этих же условиях интенсивно окрашены. Оптимальная величина этого  
отношения была найдена опытным путем. В ряд колбочек вводились серная кислота  
и полибдат аммония в меняющихся отношениях (см. табл. 3); туда же прибавлялись

ТАБЛИЦА 2

Влияние кислотности и соотношения миллил.  $H_2SO_4$  на 1 см<sup>3</sup> миллил.  $MoO_3$  на изменение интенсивности окраски

№ оп.	В исследуемом растворе содержится		Кислотность в миллимоль $H_2SO_4$ на 1 см <sup>3</sup> раствора	милл. $H_2SO_4$ на 1 мл $MoO_3$	Результат после прибавления восстановителя
	миллимоль $H_2SO_4$ в 20 см <sup>3</sup>	миллимоль $MoO_3$ в 20 см <sup>3</sup>			
1	0,380	0,023	0,018	30	Не окрашен
2	0,450	0,026	0,020	10	Голубая окраска
3	0,700	0,024	0,026	50	Слабо окрашен
4	0,720	0,044	0,026	5	Интенсивно окрашен
5	3,760	0,020	0,288	30	Не окрашен
6	3,760	0,044	0,288	15	Голубая окраска
7	7,920	0,024	0,296	30	Не окрашен
8	7,920	0,028	0,296	15	Голубая окраска
9	9,360	0,012	0,458	30	Не окрашен
10	9,360	0,024	0,458	15	Слабая голубая окраска

постоянные количества мышьяковой кислоты. Общий объем в кюветной колбине и прибавление восстановителя 20 см<sup>3</sup>. В этом объеме количество растворенной молибдаты мышьяка сохранялось во всех опытах постоянным [0,085 миллимоль в пересчете на  $MoO_3$ ]; количество растворенной серной кислоты менялось в отдельных опытах от 1,608 до 8,040 миллимоль (в 20 см<sup>3</sup>). Молярное отношение  $\frac{H_2SO_4}{Mo}$  изменялось от 15 до 34. Результаты опытов помещены в таблице 3 и рис. 1 (кривая 3).

ТАБЛИЦА 3

Влияние изменения молярного отношения  $\frac{H_2SO_4}{MoO_3}$  на интенсивность окраски

№ оп.	В исследуемом растворе содержится			милл. $H_2SO_4$ на 1 мл $MoO_3$	Коэффициент интенсивности
	миллимоль $H_2SO_4$ в 20 см <sup>3</sup>	миллимоль $MoO_3$ в 20 см <sup>3</sup>	миллимоль $H_2SO_4$ в 20 см <sup>3</sup>		
1	0,00087	0,085	1,608	14,33	1,47
2	0,00087	0,085	2,412	24,89	2,36
3	0,00087	0,085	3,216	37,66	2,30
4	0,00087	0,085	4,020	47,33	1,74
5	0,00087	0,085	4,824	56,78	0,99
6	0,00087	0,085	5,628	66,03	0,44
7	0,00087	0,085	6,432	75,71	0,17
8	0,00087	0,085	7,236	85,11	Колориметрировать невозможно
9	0,00087	0,085	8,040	94,52	

Интенсивность окраски устанавливалась колориметрированием путем сравнения с одним и тем же стандартом. Отношение показание колориметра для стандарта к показанию колориметра для опыта принималось за меру интенсивности. Это

шение помещено в графе 6, табл. 3, под названием „коэффициент интенсивности“. На оси абсцисс рис. 1 отложены молярные отношения  $\frac{H_2SO_4}{MoO_3}$ , на оси ординат — коэффициент интенсивности. Кривая II рис. 1 относится к серии совершенно аналогично поставленных опытов, только не содержащих мышьяковой кислоты. Результаты этих опытов помещены в табл. 4.

Содержание серной кислоты менялось от 0,2 до 1,8 миллимолей. Молярное отношение  $\frac{H_2SO_4}{MoO_3}$  менялось от 2,35 до 21.

Кривые интенсивности I и II рис. 1 характеризуют зависимость интенсивности окраски от величины молярного отношения  $\frac{H_2SO_4}{MoO_3}$ .

Из сопоставления обеих кривых рис. 1 следует, что наилучшим следует считать молярное отношение  $\frac{H_2SO_4}{MoO_3}$ , равное при-

мерно 28—30. В этом случае окраска получается только за счет мышьяково-молибденовой кислоты. Окраска от мышьяково-молибденовой кислоты окончательно исчезает для указанной в табл. 3 концентрации мышьяковой кислоты и восстановителя, когда это отношение больше 75.<sup>1</sup>

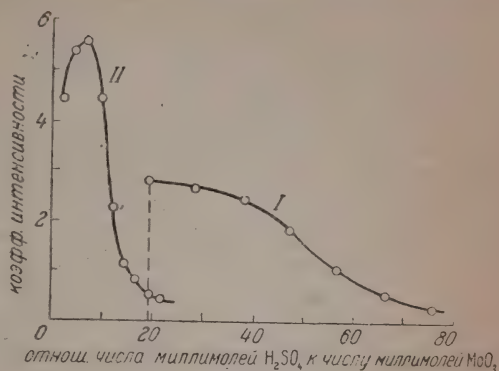


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 4

Влияние изменений молярных отношений  $\frac{H_2SO_4}{MoO_3}$  на интенсивность окраски

№ оп.	В исследуемом растворе содержится		мил. $H_2SO_4$ мил. $MoO_3$	Коэффициент интенсивности
	миллимолей $MoO_3$ в 20 см <sup>3</sup>	миллимолей $H_2SO_4$ в 20 см <sup>3</sup>		
1	0,085	0,2	2,35	4,40
2	0,085	0,4	4,70	5,35
3	0,085	0,6	7,20	5,55
4	0,085	0,8	9,42	4,40
5	0,085	1,0	11,80	2,20
6	0,085	1,2	14,10	1,05
7	0,085	1,4	16,48	0,75
8	0,085	1,6	18,93	0,45
9	0,085	1,8	21,19	0,35

Изложенные результаты мы объясняем следующим образом:

1. Молибдат аммония и серная кислота в присутствии большого избытка серной кислоты способны давать соединение типа  $(H_2SO_4)_n (MoO_3)_m$ : серно-молибденовую кислоту.

2. Соединение это при прибавлении хлористого олова не окрашивается (в отличие от молибдата аммония).

3. Оно очень нестойко и при отсутствии большого избытка серной кислоты

<sup>1</sup>Что величина отношения, при которой окраска окончательно исчезает, зависит также от концентрации мышьяковой кислоты, будет видно из дальнейшего.



распадается на серную кислоту и свободную молибденовую кислоту, которая становится хлористым оловом в молибденовую синь.

4. При молярном отношении  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{MoO}_3}$ , равном 28—30, почти вся молибденовая кислота в широких пределах концентрации находится в связанном состоянии в виде серно-молибденовой кислоты; поэтому прибавление хлористого олова в этом случае не вызывает окрашивания или вызывает настолько слабое окрашивание, что оно едва обнаруживается глазом.

5. При прибавлении к такому раствору мышьяковой кислоты образуется стойкая мышьяково-молибденовая кислота. В растворе устанавливается сложное равновесие между молибденовой, серной и мышьяковой кислотами. (В растворе при этом имеются следующие кислоты: серно-молибденовая, мышьяково-молибденовая и серная.) Положение равновесия зависит от соотношения между концентрациями всех этих кислот.

6. Когда молярное отношение серной кислоты к  $\text{MoO}_3$  равно 75 и выше, для изучаемых нами концентраций (см. табл.) мышьяковой кислоты равновесие настолько сдвинуто в сторону серно-молибденовой кислоты, что почти вся молибденовая кислота находится в связанном состоянии в виде  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_n(\text{MoO}_3)_n$ , поэтому прибавление восстановителя не вызывает окрашивания, несмотря на присутствие в растворе мышьяковой кислоты. [Значительно увеличив концентрацию мышьяковой кислоты, можно передвинуть равновесие в сторону мышьяково-молибденовой кислоты.]

7. При меньших молярных отношениях  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{MoO}_3}$  для указанных концентраций мышьяковой кислоты на ряду с неокрашивающейся серно-молибденовой кислотой образуется и мышьяково-молибденовая кислота, которая под влиянием восстановителя окрашивается в синий цвет (мышьяково-молибденовая синь).

8. При молярных отношениях  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{MoO}_3} = 28—30$  прибавление даже очень небольших количеств мышьяковой кислоты вызывает смещение равновесия от нестойкой серно-молибденовой кислоты в сторону стойкой мышьяково-молибденовой кислоты.

9. Изменения положения равновесия, а следовательно и интенсивность окраски (мышьяково-молибденовая синь), вызываемой прибавлением восстановителя при постоянстве отношения  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{MoO}_3}$  (не меньше 28), зависит почти исключительно от концентрации мышьяковой кислоты, что и дает возможность определять колориметрически мышьяковую кислоту.

10. Когда молярные отношения серной кислоты к  $\text{MoO}_3$  ниже 28—30, тогда вследствие начинающегося распада серно-молибденовой кислоты в растворе находится несвязанная с серной кислотой свободная молибденовая кислота, которая под влиянием восстановителя дает молибденовую синь.

11. Интенсивность окраски в интервале молярных отношений  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{MoO}_3} = 28—30$  определяется установившимся равновесием между серно-молибденовой и мышьяково-молибденовой кислотами.

На основании перечисленных положений можно предположить, что:

1. Даже при молярном отношении  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{MoO}_3}$ , равном 60 и выше, можно получить интенсивно-окрашенные растворы, добавив количества мышьяковой кислоты, достаточные, чтобы сдвинуть равновесие в сторону мышьяково-молибденовой кислоты. [По основанию положения 5.] Это подтверждается такими опытами:

а) к 1 см<sup>3</sup> серно-молибденовой смеси, содержащему 0,02 миллимоля  $\text{MoO}_3$  и 1,2 миллимоля серной кислоты ( $\frac{\text{миллимоли H}_2\text{SO}_4}{\text{миллимоли MoO}_3} = 60$ ), добавлен 1 см<sup>3</sup> раствора мышьяковой кислоты, содержащей 0,0105 мг мышьяка и 0,05 см<sup>3</sup> восстановителя<sup>1</sup>; окраски не получилось;

<sup>1</sup> Концентрация восстановителя см. дальше рецептуру приготовления хлористого олова.

б) к  $1 \text{ см}^3$  такого же точно раствора серно-молибденовой смеси добавлен  $1 \text{ см}^3$  раствора мышьяковой кислоты, содержащей  $0,263 \text{ мг}$  мышьяка; после при-  
 ления восстановителя и нескольких минут стояния раствор окрасился.

2. При молярном отношении  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{MoO}_3}$ , равном 28—30, можно получить некото-  
 о окраску и от одной серно-молибденовой смеси при достаточном разбавлении  
 вой. Это не противоречит положению 2. В этом случае очевидно под влиянием  
 бавления происходит распад нестойкой серно-молибденовой кислоты. Наоборот,  
 величением концентрации серно-молибденовой смеси величина распада понижается.  
 подтверждения этого в нескольких колбочках создавались разные концентрации  
 но-молибденовой смеси, для чего в каждую колбочку вводилась смесь, содер-  
 жая по  $0,0192$  миллимолей  $\text{MoO}_3$  и  $0,536$  миллимолей серной кислоты в  $1 \text{ см}^3$ ;  
 ем эта смесь разбавлялась водой в 3, 4, 5 и т. д. раз. К полученным растворам  
 бавлялся раствор восстановителя, содержащий  $0,2 \text{ г}$  хлористого олова в  $125 \text{ см}^3$ .  
 твора, подкисленного соляной кислотой до исчезновения мути от  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ .<sup>1</sup>  
 и прибавить на каждые  $20 \text{ см}^3$  раствора по  $1 \text{ см}^3$  восстановителя и после по-  
 нения окрасок разбавить водой так, чтобы концентрации серно-молибденовой  
 си уравнились, то сравнение окрасок показывает, что наиболее интенсивно окра-  
 ся раствор, где разбавление было наибольшим. При стоянии этих растворов они  
 неют, а затем образуются осадки.

3. Очевидно в присутствии мышьяковой кислоты положение равновесия будет  
 легче смещаться в сторону мышьяково-молибденовой кислоты, чем больше  
 ичина распада серно-молибденовой кислоты, вызванного разбавлением раствора  
 но-молибденовой смеси, т. е. для одного и того же количества мышьяковой  
 лоты интенсивность окраски, кроме прочих условий, зависит и от концентрации  
 но-молибденовой смеси.<sup>2</sup> Следующие опыты подтверждают правильность этого  
 ода: в ряд колбочек, содержащих постоянные количества мышьяковой кислоты,  
 бавлены различные количества серно-молибденовой смеси. Концентрация серно-  
 ибденовой кислоты изменялась от  $0,006$  до  $0,408$  миллимолей в  $20 \text{ см}^3$ . Моляр-  
 отношение  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MoO}_3$  сохранялось равным 30. После прибавления восстано-  
 еля (по  $0,7 \text{ см}^3$  свежее приготовленного раствора хлористого олова, содержащего  
 $3 \text{ г}$  в  $100 \text{ см}^3$  раствора) определялся коэффициент интенсивности. За единицу  
 сравнения принимался опыт 3 в табл. 5. Результаты помещены в табл. 5 и  
 рис. 2.

На оси абсцисс рис. 2 отложены концентрации молибдата аммония в милли-  
 ях  $\text{MoO}_3$ . Концентрация серной кислоты соответственно в 30 раз больше. На  
 ординат отложены коэффициенты интенсивности. В кривой интенсивности можно  
 личать три части: первая — крутой подъем вверх соответствует сильно разбав-  
 ному раствору, когда в растворе так мало молибдата, что связывается лишь  
 ачительная связь мышьяковой кислоты. Крутой подъем кривой соответствует  
 плению молибдата в растворе. Вторая часть кривой, параллельная оси абсцисс,  
 ветствует положению равновесия, установившемуся с того момента, когда молиб-  
 оказалось достаточно, чтобы связать мышьяковую кислоту. Третья часть кри-  
 соответствующая большим концентрациям серно-молибденовой смеси, характе-  
 рется медленным спаданием к оси абсцисс. Спадание кривой отражает перемещение  
 равновесия в сторону серно-молибденовой кислоты. Это очевидно про-  
 дит за счет уменьшения величины распада последней, которая, как выше указано,  
 сит от степени разбавления (концентрация серно-молибденовой смеси). Из кри-  
 следует, что наилучшими следует считать те условия, при которых в одном  
 ческом сантиметре колориметрируемого раствора содержится от  $0,0018$  до  
 $0,0096$  миллимолей  $\text{MoO}_3$  и соответственно от  $0,0540$  до  $0,288$  миллимолей серной  
 лоты. В литературе имеется указание на существование сульфуроомолибденовой

<sup>1</sup> Рецепт приготовления хлористого олова здесь видоизменена в связи с увеличи-  
 чением от разбавления гидролизом.

<sup>2</sup> Имеется в виду смесь с молярным отношением, равным 28—30.



ТАБЛИЦА 5

Влияние изменения концентрации серно-молибденовой смеси на интенсивность окраски

№ оп.	В исследуемом растворе содержится			Коэффициент интенсивности
	миллимолей $\text{H}_3\text{AsO}_4$ в 20 $\text{см}^3$	миллимолей $\text{MoO}_3$ в 20 $\text{см}^3$	миллимолей $\text{H}_2\text{SO}_4$ в 20 $\text{см}^3$	
1	0,001	0,006	0,18	0,2
2	0,001	0,012	0,36	0,62
3	0,001	0,018	0,54	1,00
4	0,001	0,024	0,72	1,18
5	0,001	0,036	1,08	1,29
6	0,001	0,048	1,44	1,29
7	0,001	0,096	2,88	1,29
8	0,001	0,192	5,76	1,29
9	0,001	0,264	7,92	0,98
10	0,001	0,288	8,04	0,85
11	0,001	0,312	9,36	0,70
12	0,001	0,360	10,80	0,43
13	0,001	0,408	12,24	0,23

кислоты. В свободном виде она не получена, но соли ее известны, и самая стойкая из них — калиевая, которой приписывается формула  $\text{K}_2\text{H}_2[\text{SO}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}]$ .<sup>1</sup> Возможно, что мы имеем дело с подобными комплексами этих кислот.

#### Действие восстановителя

На интенсивность окраски, кроме прочих условий, влияет также количество добавленного восстановителя. Было проверено изменение интенсивности окраски мышьяково-молибденовой сини в зависимости от концентрации восстановителя для двух концентраций мышьяковой кислоты 0,0026 и 0,0052 мг мышьяка в 1  $\text{см}^3$ . Проверка проводилась следующим образом: в ряд колб вводились постоянные количества мышьяковой кислоты, к ним прибавлялись постоянные количества серно-молибденовой смеси и изменялись количества восстановителя (свеже приготовленный раствор хлористого олова). При этом за единицу одну из полученных окрасок устанавливались по сравнению с ней коэффициенты интенсивности остальных. Результаты помещены в табл. 6 и 7 и рис. 3.

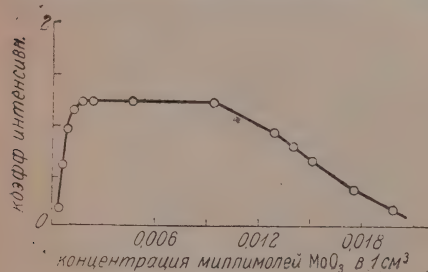


Рис. 2.

коэффициенты интенсивности остальных. Результаты помещены в табл. 6 и 7 и рис. 3.

На оси абсцисс отложены концентрации хлористого олова, на оси ординат — коэффициент интенсивности. Из рис. 3 следует, что для каждой концентрации мышьяковой кислоты существует минимальный предел необходимого для восстановления количества хлористого олова, ниже которого окраска заметно слабеет. Величина этого предела зависит от концентрации мышьяковой кислоты. Для изученных нами концентраций он равен 0,028—0,044 мг хлористого олова на 1 мл колориметрируемого раствора. Слишком большой избыток хлористого олова вызывает появление мути. Когда предел достигнут, то дальнейшее увеличение концентрации

<sup>1</sup> L. Forsen, С. г. 172, 681—94 (1921); Zbl. 1921, III, 1317.



и восстановителя не влияет заметным образом на окраску. На основании изложенного экспериментального материала мы стали придерживаться следующей рецептуры приготовления реактивов.

ТАБЛИЦА 6

Влияние концентрации восстановителя на интенсивность окраски

№ оп.	Концентр. мышьяка в 1 см <sup>3</sup> р-ра в мг	Концентр. хлористого олова в 1 см <sup>3</sup> в мг	Коэффициент интенсивности	Примечание
1	0,0026	0,0028	слабо окрашен	Концентрация серно-молибденовой смеси во всех опытах равна 0,019 миллимолей MoO <sub>3</sub> и 0,55 миллимолей H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> на каждый см <sup>3</sup> раствора
2	0,0026	0,0055	0,24	
3	0,0026	0,0110	0,44	
4	0,0026	0,0165	0,70	
5	0,0026	0,0220	0,80	
6	0,0026	0,0275	0,91	
7	0,0026	0,0330	0,91	
8	0,0026	0,0385	0,91	
9	0,0026	0,0440	0,91	
10	0,0026	0,0495	0,91	
11	0,0026	0,0550	0,91	
12	0,0026	0,0606	0,91	
13	0,0026	0,0660	—	
14	0,0026	0,0715	—	
15	0,0026	0,0770	0,92	

ТАБЛИЦА 7

Влияние концентрации восстановителя на интенсивность окраски (кривая II)

№ оп.	Концентр. мышьяка в 1 см <sup>3</sup> реакционной смеси	Концентр. хлористого олова в 1 см <sup>3</sup> реакционной смеси	Коэффициент интенсивности	Примечание
1	0,0052	0,0028	слабо окрашен	Концентрация серно-молибденовой смеси во всех опытах 0,019 миллимолей MoO <sub>3</sub> и 0,55 миллимолей H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> на каждый см <sup>3</sup> реакционной смеси
2	0,0052	0,0055	0,24	
3	0,0052	0,0110	0,50	
4	0,0052	0,0165	0,77	
5	0,0052	0,0220	1,00	
6	0,0052	0,0275	1,14	
7	0,0052	0,0330	1,29	
8	0,0052	0,0385	1,43	
9	0,0052	0,0440	1,43	
10	0,0052	0,0495	1,43	
11	0,0052	0,0550	—	
12	0,0052	0,0605	—	
13	0,0052	0,0660	—	
14	0,0052	0,0715	1,47	
15	0,0052	0,0770	1,53	

## Приготовление раствора серно-молибденовой смеси

Из кривой рис. 2 следует, что лучше всего пользоваться раствором молибдата аммония, содержащим в  $1 \text{ см}^3$  после смешения всех реактивов, от 0,0018 до 0,0096 миллимолей  $\text{MoO}_3$  (0,32—1,7 мг молибдата аммония в  $1 \text{ см}^3$ ) и соответствующему этому согласно кривой рис. 1—0,0504—0,269 миллимолей серной кислоты (0,00288—0,01498  $\text{см}^3$  серной кислоты удельного веса 1,84) в каждом  $\text{см}^3$  реакционной смеси. Вообще можно считать наилучшими те условия, при которых после смешения всех реактивов между объемом реакционной смеси и содержащимся в нем количеством

грамм молибдата аммония и числом  $\text{см}^3$  серной кислоты существовала бы следующая зависимость:

$$X = 0,177 av, \\ Y = 1,56 av,$$

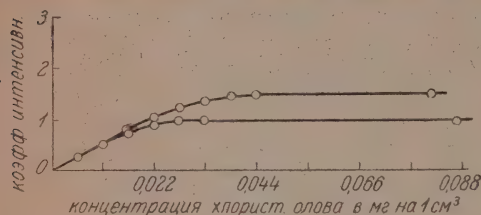


Рис. 3.

где:  $X$  — число грамм молибдата аммония;  $Y$  — число  $\text{см}^3$  серной кислоты удельного веса 1,84;  $v$  — объем реакционной смеси;  $a$  — постоянная величина, лежащая между 0,0018 и 0,0096. Обычно нами готовили

раствор молибдата аммония с содержанием 3,40 г химически чистого молибдата аммония и 30  $\text{см}^3$  не содержащей мышьяка серной кислоты (удельного веса 1,84) в 1 л раствора. Этого раствора прибавлялось по 1  $\text{см}^3$  на каждый  $\text{см}^3$  исследуемого на содержание мышьяка раствора. Раствор готовился следующим образом: 3,40 г химически чистого молибдата аммония растворялись примерно в 500  $\text{см}^3$  воды; полученный раствор вливался в раствор серной кислоты, содержащий 30,0  $\text{см}^3$  серной кислоты удельного веса 1,84 примерно в 500  $\text{см}^3$  воды. Смесь доводилась до 1 л.

## Приготовление и хранение раствора хлористого олова

25 г химически чистого металлического олова растворяют в 30  $\text{см}^3$  химически чистой соляной кислоты удельного веса 1,19, не содержащей свободного хлора. Растворение ведут сначала на холоду, а после прекращения бурного выделения водорода — на кипящей водяной бане. Колбочка, в которой ведется растворение, в этом закрывается пробкой с небольшим отверстием. К концу растворения разбавляют немного водой (во избежание получения слишком концентрированного раствора, что затрудняет растворение). После прекращения выделения водорода раствор количественно переводят в бутыл из желтого стекла, в которой воздух замещают углекислым газом; добавляют еще 20  $\text{см}^3$  соляной кислоты (удельного веса 1,19), содержащей свободного хлора, и разбавляют водой до 1 л. Раствор сохраняют под углекислым газом.

## Приготовление исходного стандартного раствора

Навески в 0,01—0,025 г химически чистого мышьякового ангидрида (в зависимости от нужного содержания мышьяка в стандартах) растворяют в нескольких каплях 10% раствора едкого натра, разбавляют водой и нейтрализуют раствором соляной кислоты в присутствии фенол-фталейна, доводят водой до 50—100  $\text{см}^3$ . Определенная часть этого раствора пипетируется в мерную колбу и вновь доводится до метки с таким расчетом, чтобы в окончательном результате раствор содержал от 0,005 до 0,017 мг мышьякового ангидрида в 1  $\text{см}^3$ . Полученный раствор служит исходным для приготовления стандартов.

## Колориметрирование

Для количественного определения мы решили применить способ колориметрирования в пробирках путем подбора к ряду стандартов. Само собой очевидно, что точность определения в этом случае зависит от величины интервала между стандартами. Колориметрирование следует производить в области концентрации от 0,1 0,0005 мг в 1 см<sup>3</sup>, считая на мышьяковистый водород. Между этими пределами можно поместить 31 стандарт, окраска между которыми еще достаточно ясно различима. Концентрация мышьяка в этом ряду стандартов вычисляется по такой теоретически найденной зависимости: для №№ 1—27 по формуле

$$C = 0,001 + 0,0001 (n - 1) + 0,00001 (n - 1)^2;$$

№№ 1'—5' по формуле

$$C = 0,001 - 0,0001 (n - 1) - 0,00001 (n - 1)^2,$$

$C$  — концентрация мышьяка в стандарте,  $n$  — порядковый номер стандарта. Нумерация стандартов ведется следующим образом: от 0,001 до 0,01 мг мышьяка отвечают 27 стандартов от № 1 до № 27; от 0,001 до 0,0005 мг отвечают 5 стандартов № 1' до № 5'. Интервал между стандартами с ростом концентрации увеличивается. Однако отношение этого интервала к  $C$  уменьшается. Точность определения равна — 5—10%.

## Приготовление стандартов

Для приготовления стандартов в пробирки одинакового диаметра из бесцветного стекла пипетировалось рассчитанное количество см<sup>3</sup> исходного раствора мышьяковой кислоты. Содержимое пробирок доводилось водой до 1 см<sup>3</sup>. В каждую пробирку прибавлялось по 1 см<sup>3</sup> серно-молибденовой смеси (приготовление см. выше) и энергично взбалтывалось. После 15 минут стояния в каждую пробирку прибавлялось по 0,05 см<sup>3</sup> раствора хлористого олова (приготовление см. выше) и энергично взбалтывалось. Общий объем жидкости в каждом стандарте равен 1 см<sup>3</sup>. Стандарты остаются окрашенными на протяжении очень долгого времени, оттенок окраски несколько меняется. Это ясно заметно, если сравнить свежесготовленный стандарт со стандартом, постоявшим день или более. Однако изменение трех часов окраска при описанных условиях приготовления стандартов практически не изменяется.

## Порядок производства определения

1 см<sup>3</sup> исследуемого на мышьяковую кислоту раствора вводился в пробирку того же диаметра, как и стандарты. Затем прибавлялись растворы серно-молибденовой смеси и хлористого олова. Количество и порядок прибавления реактивов были такими же, как и все прочие условия, такими же самыми, как описано в приготовлении стандартов. Полученная окраска сравнивалась с окраской стандартов спустя 15 минут после прибавления хлористого олова. Количество мышьяка в 1 см<sup>3</sup> исследуемого раствора равно количеству его в совпавшем стандарте. Произведенные опыты 8 и 9 дают представление о воспроизводимости результатов и достигаемой точности при таком способе колориметрирования. „Пустые“ опыты, т. е. без содержания мышьяка при описанных условиях ведения эксперимента, не дают заметного эффекта окрашивания.

## Чувствительность метода

Чувствительность метода определяется величиной минимального стандарта, который отличается от „пустого“ опыта. В наших опытах минимальный стандарт содержал 0,0005 мг мышьяка, однако это количество не является минимально пре-



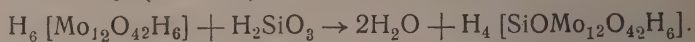
ТАБЛИЦА 8

№ оп.	Взято в пересчете на $\text{AsH}_3$ мг	Определено в пересчете на $\text{AsH}_3$ мг	Ошибка в мг	Примечание
1	0,00058	0,00052	-0,00006	Колориметрирова- ние производилось через 5 минут после прибавления хлори- стого олова
2	0,00116	0,00114	-0,00002	
3	0,00174	0,00176	+0,00002	
4	0,00232	0,00228	-0,00004	
5	0,00290	0,00290	-0,00000	
6	0,00348	0,00342	-0,00006	
7	0,00406	0,00404	-0,00002	
8	0,00464	0,00456	-0,00008	
9	0,00522	0,00518	-0,00004	
10	0,00580	0,0063	+0,0005	

ТАБЛИЦА 9

№ оп.	Взято в пересчете на $\text{AsH}_3$ мг	Определено в пересчете на $\text{AsH}_3$ мг	Ошибка в мг	Примечание
1	0,00077	0,00062	-0,00015	Колориметрирова- ние производилось через 55 минут после прибавления хлори- стого олова
2	0,00154	0,00174	+0,00020	
3	0,00231	0,00226	-0,00005	
4	0,00308	0,00283	-0,0002	
5	0,00335	0,00400	+0,00015	
6	0,00462	0,00450	-0,00012	
7	0,00539	0,00564	+0,00095	
8	0,00616	0,00675	+0,00059	
9	0,00693	0,00638	+0,00045	
10	0,00770	0,0079	+0,0002	

дельным. Пользуясь вышеприведенной рецептурой и порядком проведения опы-  
можно легко отличить интенсивность окраски раствора, содержащего всего 0,0001  
мышьяка в 1 см<sup>3</sup> от „пустого“ опыта. Чувствительность метода может быть  
повышена, если извлекать полученные окраски амиловым спиртом. Но в э  
случае необходимо учесть еще один фактор, которым мы раньше пренебрега  
именно окраску „пустых“ опытов. Как уже упоминалось, жидкость при пус  
опыте кажется неокрашенной; однако, если ее взболтать с небольшим количест  
амилового спирта, то образуется голубое колечко. Возможно, что мы здесь им  
дело с комплексными производными силикатов и молибденовой кислоты. Кремни  
и молибденовая кислоты способны давать ряд комплексных кислот. Одна из  
образуется по Forsen'y (loco cit.) согласно уравнению



Кремнево-молибденовая кислота также окрашивается восстановителями в син  
цвет. „Пустые“ опыты, проводимые в свеж пропаренных пробирках, дают в  
случае более интенсивно окрашенное колечко. Нижеприведенные опыты стави  
в пробирках из резистентного стекла с притертыми пробками и с внутренним  
метром в 7 мм. В каждую пробирку вводилось по 1 см<sup>3</sup> раствора, содержа  
мышьяковую кислоту; туда же прибавлялось по 1 см<sup>3</sup> серно-молибденовой

готовленной, как указано выше. В остальном определение проводилось, как в предыдущих опытах с той лишь разницей, что после 15-минутного стояния пористым оловом в каждую пробирку прибавлялось по  $0,30 \text{ см}^3$  амилового масла и взбалтывалось. Полученные голубые колечки отличаются между собой по интенсивности. При этих условиях количества  $0,000025 \text{ мг}$  мышьяка еще отличаются от пустого опыта. Стандарты должны готовиться одновременно с пробой.

## II. Определение мышьяковистого водорода

Во второй части работы изучалась возможность количественного определения мышьяковистого водорода в воздухе окислением в мышьяковую кислоту с последующим определением мышьяковой кислоты по описанному выше методу. В качестве индикаторов испытывались азотная кислота и метилоранж. Для определения абсолютного веса 1,40 и 1,52. Мышьяковистый водород получался действием гранулированного цинка на солянокислый раствор мышьяковистого ангидрида. Полученный мышьяковистый водород промывался водой и щелочью и собирался в газгольдер над насыщенным раствором хлористого натрия. Концентрация мышьяковистого водорода в газгольдере определялась гравиметрически по каломели, по способу, описанному у Лидова.<sup>1</sup> Дозировка производилась из газовой бюретки при помощи установки, изображенной на рис. 4. Мышьяковистый водород засасывался в газгольдер в бюретку; при этом кран А инвентаризовал уравнительную трубку бюретки с атмосферой, чтобы вытеснить мышьяковистый водород в бутылку Е, уравнительная трубка с атмосферой отключалась вращением трехходового крана А соединялась с атмосферой, в которой создавалось повышенное давление. После перевода мышьяковистого водорода из бюретки в бутылку бюретка, краны и соединительные трубки промывались несколько раз воздухом, который вытеснялся в ту же бутылку. Это можно сделать, пользуясь кранами А, С и D. (В бутылке при этом создается некоторое повышение давления.)

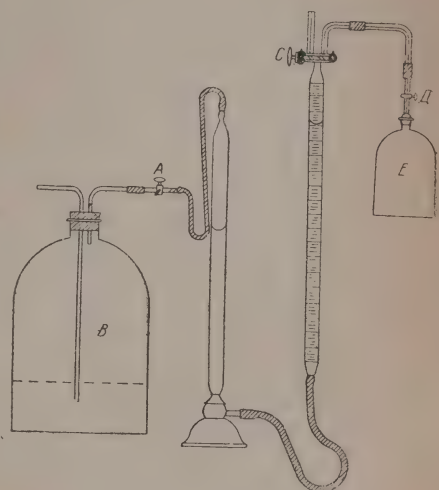


Рис. 4.

### Производство опыта

После разбавления в бюретке мышьяковистого водорода воздухом до желаемой концентрации определенный объем полученной газовой смеси переводился тем же способом в бутылку с шлифованным краном емкостью от 1 до 2 л. В бутылку предварительно вливалось  $10\text{--}15 \text{ см}^3$  азотной кислоты. После окончания промывания кранов и соединительных капилляров бутылка отмыкалась от газгольдера, взбалтывалась и оставлялась стоять до следующего дня. Затем жидкость из бутылки переводилась в фарфоровую чашку и выпаривалась на водяной бане. Бутылку три раза споласкивалась водой, которая выливалась в ту же чашку и выпаривалась досуха. Остаток от выпаривания растворялся в горячей воде и переносился в мерной колбочке до определенного объема. Объем колбочки зависит от содержания мышьяка. В полученном растворе мышьяк определялся указанным способом. Результаты опытов помещены в табл. 10 и 11. Для практического определения мышьяковистого водорода в воздухе отбор воздуха и производство определения ведутся следующим образом:

<sup>1</sup> А. П. Лидов, „Анализ газов“ (1928), стр. 91.

## Отбор пробы воздуха

Из бутылки с шлифованным краном, хорошо вымытой и высушенной, выкачивают водоструйным или масляным насосом воздух до разрежения в 50–60 мм ртутного столба; непосредственно перед отбором пробы вторично проверяют

ТАБЛИЦА 10

Азотная кислота удельного веса 1,52

№ оп.	Взято мышья- ковистого водорода в мг	Определено $\text{AsH}_3$	
		в мг	в %
1	0,0054	0,0052	96
2	0,0059	0,0064	108
3	0,0059	0,0064	108
4	0,7114	0,683	96
5	0,7249	0,735	101
6	0,2001	0,189	94,5
7	0,1744	0,1575	90
8	0,4176	0,4095	98
9	0,3915	0,3803	97
10	0,3993	0,351	88
11	0,0052	0,0051	99
12	0,0054	0,0053	99

степень разреженности бутылки и отмечают температуру и давление. Открывают вакуумметр, открывают кран для засасывания исследуемого воздуха, вынимают пробку с краном, вливают в бутылку 10–20 см<sup>3</sup> азотной кислоты удельного веса 1,4. Закрывают бутылку с пробой воздуха энергично взбалтывают и оставляют стоять до следующего дня.

## Производство определения

Поворачивая бутылку, смыывают стенки находящейся в ней азотной кислотой и выливают содержимое в сухой стаканчик. Отбирают максимальное количество жидкости мерной пипеткой, выливают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Остальное поступают, как указано выше (см. производство определения

для опытов). Колориметрирование производят спустя 10–15 минут после прибавления хлористого олова.

Расчет концентрации мышьяковистого водорода в 1 л воздуха производят в этом случае по формуле:

$\frac{a \cdot b \cdot c}{v_0}$  = числу мг мышьяковистого водорода в 1 л воздуха при нормальных условиях, где:

$a$  — число мг мышьяковистого водорода, которому соответствует совпавший стандарт;

$b$  — отношение числа см<sup>3</sup> азотной кислоты, влитой в бутылку к числу см<sup>3</sup>, отобранных для анализа;

$c$  — число см<sup>3</sup> воды, в которой растворен остаток после выпаривания кислоты;

$v_0$  — объем отобранной пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям.

ТАБЛИЦА 11

Азотная кислота удельного веса 1

№ оп.	Взято $\text{AsH}_3$ в мг	Определено	
		мг	%
1	0,1400	0,1500	107
2	0,1240	0,1160	93,6
3	0,0315	0,0310	98,4
4	0,0106	0,0105	99,5
5	0,0058	0,0053	92

Как уже указывалось раньше, при извлечении окраски амиловым спиртом чувствительность метода повышается. В этом случае забор пробы производят в колбочку емкостью в 50 см<sup>3</sup>. Для окисления применяется 3–5 см<sup>3</sup> азотной кислоты удельного веса 1,40. Предварительно необходимо проделать полупустой опыт для определения чистоты реактивов на содержание в них мышьяковой кислоты. Пустой опыт не должен давать больше 0,020 γ мышьяка. Соответствующую поправку отнимают при определении. Колориметрирование производится в пробирках из резистентного стекла диаметром в 7 мм с шлифованными пробками. В остальном определение ведется как описано выше.



Работа проведена под руководством В. Г. Гуревича, ценными советами и указаниями которого я пользовался во время выполнения работы.

Работа по дальнейшему выяснению механизма реакции, определению фосфотого водорода и раздельного определения мышьяковистого и фосфористого водорода в воздухе заканчивается и будет опубликована в ближайшее время.

### Выводы

1. Изучено влияние серной кислоты и хлористого олова на образование мышьяково-молибденовой сини.
2. Предложено объяснение механизма влияния серной кислоты (и других кислот) на реакцию образования мышьяково-молибденовой сини. На этой основе составлена рациональная рецептура для получения оптимальных окрасок.
3. Изучено окисление мышьяковистого водорода азотной кислотой.
4. Разработан метод количественного определения мышьяковистого водорода в воздухе чувствительностью до 0,02  $\gamma$ .

## О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ МЕЗОХЛОРАКРИДИНА И АКРИДОНА И ИХ ДЕРИВАТОВ.

Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова

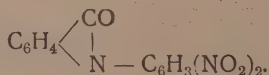
Лаборатория Химического отд. Тропического института. Москва.

Ранее одним из нас было обнаружено, что действие почти теоретических количеств хлорокиси фосфора на нитродериваты дифениламин-2-карбоновой кислоты приводит к образованию соответствующих акридонов.<sup>1</sup> При употреблении же нескольких больших количеств хлорокиси фосфора, как показали дальнейшие опыты, дифениламин-2-карбоновые кислоты не только превращаются в соответствующие акридоны, но происходит хлорирование последних с образованием мезохлоракридинов. Последнее наше краткое сообщение<sup>2</sup> и было посвящено первой части этой работы, именно образованию акридона и мезохлоракридина при действии близких к теоретическим количеств хлорокиси фосфора на дифениламин-2-карбоновую кислоту.

В настоящей работе этот метод нами применен для получения ряда замещенных акридона и мезохлоракридина, причем, как видно из результатов, приведенных в экспериментальной части, таким путем нам удалось получить некоторые еще не описанные метоксинитрометокси- и хлорметоксидериваты акридона и мезохлоракридина. В продолжение этого нашего исследования в литературе появился ряд работ, касающихся образования мезохлоракридинов при действии хлорокиси фосфора и пятихлористого фосфора на дифениламин-2-карбоновые кислоты и акридоны.

Так О. Магидсон и А. Григоровский,<sup>3</sup> развивая методику В. Леснианского,<sup>4</sup> именно нагревая дифениламин-2-карбоновые кислоты с пятикратным по количеству хлорокиси, наблюдали прямое образование мезохлоракридинов. Таким путем они получили мезохлоракридин и его этокси- и нитроэтоксидериваты. Затем Диршерл и Трон<sup>5</sup> описали получение 2-этокси-9-хлоракридина при нагревании 2-этоксиакридо-

<sup>1</sup> Н. Дроздов и С. Дроздов, Ж. О. Х. 4, 1 (1934 г.) В этой работе нами установлено, что действие хлорокиси фосфора на калиевую соль 2'-4' динитродифениламин-2-карбоновой кислоты при повышенной температуре сопровождается образованием вещества с т. пл. 224°, которому нами, на основании его свойств и определения молекулярного веса, была приписана структура:



Определение азота по Дюма:

0,1506 г вец: 18,8 мл N<sub>2</sub> (16,0°, 747 мм).

Найдено %: N 14,5.

Вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>: 14,74 %.

Таким образом результат анализа подтверждает строение принятое нами для этого

<sup>2</sup> Н. Дроздов, Ж. О. Х. 4, 117 (1934).

<sup>3</sup> Ж. О. Х. 3, 615 (1933) и Ber. 66, 866 (1933).

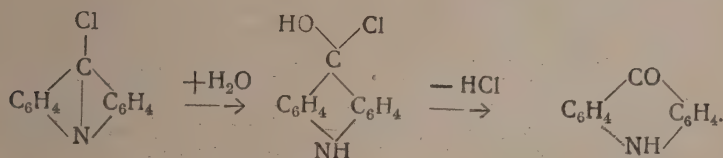
<sup>4</sup> W. Lesniansky, Zdi, 1929, I, 3105—3106.

<sup>5</sup> W. Dirscherl и H. Thron, Lieb. Ann. 504, 297—304 (1933).

в 5-10 раз по весу количеством хлорокиси фосфора. Наконец, Борше, Рунге и Траутнер<sup>6</sup> получили 2,3 (?) — диметоксиакридон и 2,3 (?) — диметокси-9-хлоракридин нагреванием соответствующей дифениламин-2-карбоновой кислоты с пятихлористым фосфором. Как видно из этого краткого обзора, указанные авторы пользовались очень большими избытками хлорокиси фосфора, чем их метод несколько отличается от применяемого нами.

Особенно интересны данные появившейся в конце 1933 г. работы А. Марцин,<sup>7</sup> в которой автор описывает получение и свойства энольной формы акридона — „акридола“. Нагревая мезохлоракридин в кипящем нитробензоле при пропускании воздуха, он получил акридол в виде красных призм с т. пл. 250°, которые при плавлении и сублимации превращались в акридон. Описывая полученный им акридол, А. Марцин указывает, что еще Греббе и Ягодзинским было замечено образование аналогичного продукта. Действительно впервое акридол упомянут в работе этих авторов, наблюдавших при нагревании с водой превращение полученного ими мезохлоракридина в акридон<sup>8</sup>.

Значительно позже получение и свойства акридола были описаны А. Клигль и Ферле.<sup>9</sup> Именно при действии амальгамы натрия на водноалкогольный раствор N-оксида акридона они получили наряду с акридином и дигидроакридином тонкие желтые иглы акридола с т. пл. 169°. Этот последний обладал свойствами основания, но не обнаруживал кислотных свойств. Так как при кипячении солянокислого раствора полученного ими акридола Кигль и Ферле не могли заметить превращения его в акридон, то они, сопоставляя полученные результаты с цитированной выше работой Греббе и Ягодзинского, считают образование акридола в качестве промежуточной ступени превращения мезохлоракридина в акридон невозможным и предлагают<sup>10</sup> для этого процесса следующее объяснение:



В предыдущей нашей работе мы отмечали, что при нагревании кислых растворов мезохлоракридина происходит обильное выделение красных игл акридона, а в щелочных растворах мезохлоракридин оказывается довольно устойчивым. Результаты, полученные А. Марцин, а также противоречие данных этого автора с данными А. Кигль и А. Ферле как относительно свойств полученного акридола, так и возможности образования его при нагревании мезохлоракридина в кислом растворе побудили нас более тщательно повторить наши предыдущие опыты и ближе изучить образующиеся продукты. При повторении опытов нагревания мезохлоракридина в солянокислых растворах мы обнаружили, что при кипячении в разбавленных растворах довольно быстро образуются сероватые кристаллы акридола; в умеренном же нагревании растворов, например в 10%-ой соляной кислоте, происходит обильное выпадение яркокрасных игл или толстых призм. Ближайшее исследование этих последних показало, что они при кипячении с водой и разбавленными кислотами быстро теряют свою окраску и при дальнейшем кипячении превращаются в сероватые кристаллы акридола. Такое же изменение окраски, но более медленное, мы испытывали при действии водных растворов аммиака при обычной температуре. В этом образуется желтовато-серый продукт, который можно дробной кристаллизацией из водного алкоголя разделить на мезохлоракридин и акридон. Последний иногда получался в виде обычных сероватых кристаллов, иногда же в виде красноватых в красноватый цвет призм или пластинок, однако и в этом случае он плавился ниже 300°, т. е. не имел температуры плавления, найденной А. Марцином для полученного им акридола. При определении иона-хлора и общего хлора

<sup>6</sup> W. Borsche, F. Runge u. W. Trautner, Ber. 66, 1315 (1933).

<sup>7</sup> A. Marzin, Journ. f. prakt. Chem. 138, 99—102 (1933).

<sup>8</sup> C. Graebe u. K. Lagodzinski, Lieb. Ann. 276, 49 (1893).

<sup>9</sup> A. Kligel u. A. Fehrl, Ber. 47, 1635—36 (1914).

<sup>10</sup> Ber. 47, 1633 (1914).



в выделенном из кислого раствора красном продукте мы получили цифры, отвечающие следующей формуле:



Таким образом при превращении мезохлоракридина в кислом растворе в акридин нам не удалось наблюдать образование продукта, идентичного акридолу, описанного А. Марцином.

Что касается изученных нами дериватов мезохлоракридина, то отношение к нагреванию в кислых растворах различно: так, 2-метокси- и 2,9-дихлор-7-метоксикакридины при нагревании с разбавленной соляной кислотой переходят в виде хлоргидратов в раствор, из которого последние по охлаждению кристаллизуются. Образовавшиеся хлоргидраты при нагревании с водой быстро гидролизуются, и выделяется соответствующий мезохлоракридин; образования же акридона не наблюдается. Наоборот, 2-нитро-7-метокси-9-хлоракридин и 1-нитро-4-метокси-9-хлоракридин при нагревании с разбавленными кислотами быстро превращаются в соответствующие акридоны.

Устойчивость мезохлоракридина при нагревании в щелочных растворах относительна. Если при коротком нагревании в разбавленных аммиачных растворах происходит заметных изменений, то при кипячении в крепких растворах аммиака наблюдается значительное отщепление хлора. Еще легче теряют хлор нитрометокси-9-хлоракридины. При нагревании с водными, а еще скорее с водноалкогольными растворами едких щелочей образуются красноокрашенные растворы, из которых при подкислении выделяются соответствующие нитрометоксиакридоны. Это превращение, протекающее особенно быстро у 1-нитро-4-метокси-9-хлоракридина, очевидно связано с повышенной склонностью к образованию в щелочных растворах таутомерных акридольных форм. В предыдущей нашей работе мы уже отмечали способность нитро- и динитроакридонов к образованию при нагревании с едкими щелочами нестойких, легко гидролизующихся солей. Соли аминокридонов хотя и не были получены, однако способность этих основного характера веществ растворяться при нагревании в едких щелочах и выделяться при охлаждении из щелочных растворов в неизменном состоянии также свидетельствует об образовании чрезвычайно нестойких солей. Эта способность к образованию солей со щелочами, характерная для изученных теперь дериватов акридона, была нами объяснена как результат таутомеризации с образованием неустойчивой акридольной формы. С этой стороны Диршерль и Трон в упомянутой уже работе отметили основную функцию акридонов, сказывающуюся в их способности образовывать соли с кислотами. Действительно, как мы могли заметить, даже такие сравнительно кислые дериваты как нитро- и динитроакридоны растворяются, например, в концентрированной соляной кислоте, образуя нестойкие соли, так как при разбавлении кислых растворов происходит выпадение аморфного осадка соответствующего акридона. Таким образом акридоны представляют собой вещества с ясно выраженным амфотерным характером.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##### Превращение мезохлоракридина в акридон

При умеренном нагревании мезохлоракридина с 10%-ой соляной кислотой происходит растворение с образованием темноокрашенного раствора, при нагревании же до кипения обычно наблюдается выделение довольно значительных количеств акридона. По охлаждении из образовавшегося раствора происходит обильное выделение яркокрасных толстых игл (иногда толстых призм), которые отсасываются и высушиваются. Из фильтрата, при добавлении раствора аммиака, выделяется мезохлоракридин. Если же фильтрат оставить стоять при обычной температуре, то из него постепенно кристаллизуются красные иглы, совершенно идентичные полученным при охлаждении кислого раствора. Таким образом мезохлоракридин, находящийся в растворе в виде хлоргидрата, испытывает быстрое при нагревании и

ное на холоду превращение в описываемый продукт. Полученные красные иглы на нагревании обесцвечиваются и плавятся выше  $300^{\circ}$ , при кипячении же с водой азбавленными кислотами быстро теряют свою окраску, превращаясь при достаточно продолжительном нагревании в акридон. Если же их на холоду обработать раствором аммиака, то образуется желтоватый порошок, который дробной кристаллизацией из водного алкоголя можно разделить на акридон и мезохлоракридин. Акридин при этом в некоторых случаях получался в виде розовато-окрашенных кристаллов, которые, однако, не плавятся ниже  $300^{\circ}$  и таким образом не дают основания к идентификации их с акридоном А. Марцин. Для определения хлор-иона в полученных из кислого раствора красных кристаллах они обрабатывались на холоду 15%-ным раствором аммиака, осадок отфильтровывался, и в подкисленном фильтрате определялся хлор по Фольгарду:

- I. 0,1596 г вещ.: 3,5 мл  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{AgNO}_3$ .  
Найдено  $\% \text{ Cl}$ : 7,78  
II. 0,2388 г вещ.: 5,3 мл  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{AgNO}_3$ .  
Найдено  $\% \text{ Cl}$ : 7,87.

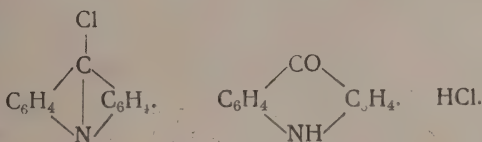
Вычислено для  $(\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl})\text{HCl}$  хлориона 7,97%

Для определения общего хлора навеска вещества смешивалась в колбе Кельды с 10—15 см<sup>3</sup> азотной кислоты уд. веса 1,4 и измеренным объемом раствора азотнокислого серебра. При нагревании к смеси постепенно добавлялся раствор перманганата до прекращения обесцвечивания, после чего добавлялось небольшое количество глюкозы для раскисления избытка перманганата, и избыток азотнокислого серебра оттитровывался по Фольгарду. Этот метод применялся и для всех остальных случаев определения хлора:

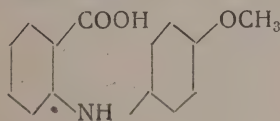
- I. 0,2520 г вещ.: 11,0 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{AgNO}_3$ .  
Найдено  $\% \text{ Cl}$ : 15,5.  
II. 0,1496 г вещ.: 6,6 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{AgNO}_3$ .  
Найдено  $\% \text{ Cl}$ : 15,65.

Вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ —15,93%

им образом по характеру образования, свойствам и на основании результатов анализа полученному телу можно приписать следующее строение:



4<sup>1</sup>-метоксидифениламин-2-карбоновая кислота:



Эта кислота описана в последнее время Борше, Рунге, Траутнер. <sup>11</sup> Ее получения 11 г ортохлорбензойной кислоты, 12 г пара-анизида, 12 г меди и 0,1 г окиси меди нагревают с 25 см<sup>3</sup> глицерина на масляной бане при  $100^{\circ}$  в течение 4 часов. Реакционную массу разбавляют горячей водой и подкисляют до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отсасывается, промывается горячей водой и перекристаллизовывается из водного алкоголя. Получают 4-метокси-

<sup>11</sup> Ber. 66, 1316 (1933). Значительно раньше описаны изомерные ей кислоты: F. Ullmann и H. Kipper, Ber. 38, 2125 (1905), Lieb. Ann. 355, 343, 346 (1907); F. Ullmann и H. Wagner, Lieb. Ann. 355, 370 (1907) и A. Kliegl und A. Fehrlie, Ber. 47, 1637, 1914.



дифениламин-2-карбоновую кислоту в виде окрашенных в слабозеленый цвет и с т. пл. 186°. Выход 10,4 г, т. е. 61% теоретического.

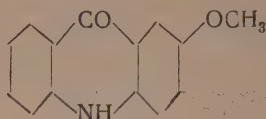
#### Определение азота по Дюма

0,2020 г вещ.: 10,2 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13,0°, 741 мм)

Найдено % N: 5,88.

Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N: 5,76%.

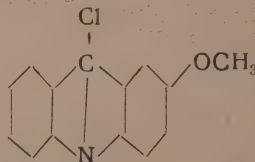
#### 2-метоксиакридон:



Ульман и Киппер<sup>12</sup> получили 2-метоксиакридон в виде желтых игол. пл. 282—284° способом, данным еще Греббе,<sup>13</sup> именно нагреванием 4-метоксидифениламин-2-карбоновой кислоты с концентрированной серной кислотой. Несколько позже тем же путем были получены 3-метоксиакридон<sup>14</sup> и 4-метоксиакридон. Ульман и Киппер описывают быстрое омыление последнего в 4-оксиакридон при нагревании в ксилольном растворе с хлористым алюминием. Борше, Рунге, Траутнер при нагревании 4'-метоксидифениламин-2-карбоновой кислоты с концентрированной серной кислотой наблюдали образование 2-оксиакридона. Лишь при коротком действии серной кислоты им удалось в продукте реакции обнаружить незначительные количества еще не подвергшегося омылению 2-метоксиакридон. 2-метоксиакридон был получен этими авторами в виде желтого порошка с т. п. 263—265°, метилированием 2-оксиакридона.

2,4 г 4'-метоксидифениламинкарбоновой кислоты с 10 см<sup>3</sup> ксилола и 0,6 хлорокиси фосфора нагреваются на масляной бане при 130—140° в течение 2 часов. По охлаждении ксилол удаляется, и остаток экстрагируется горячей водой, а затем горячим раствором поташа. Из последнего экстракта при подкислении выделяется некоторое количество непрореагировавшей дифениламинкарбоновой кислоты. Остаток после экстракции перекристаллизовывается из алкоголя, причем метоксиакридон получается в виде зеленоватых кристаллов с т. пл. 280°. Выход 1,6 г, т. е. 71% теоретического. При обработке полученного метоксиакридона горячим 5%-ным раствором едкого натра он переходит в раствор, из которого при подкислении выпадает желтый осадок. Этот последний перекристаллизовывается из алкоголя. Получается 2-метоксиакридон в виде желтых пластинок с т. пл. 281—282°. При нагревании с хлорокисью фосфора полученный метоксиакридон превращается в 2-метокси-9-хлоракридин.

#### 2-метокси-9-хлоракридин:



2,4 г 4'-метоксидифениламин-2-карбоновой кислоты с 10 см<sup>3</sup> ксилола и 1,7 хлорокиси фосфора нагреваются на масляной бане в течение 2—3 часов. По охлаждении ксилол удаляется, и смолистый темно-окрашенный остаток экстрагируется горячей водой. По охлаждении экстракта выпадают сероватые кристаллы с т. п.

<sup>12</sup> F. Ullmann u. H. Kipper, Ber. 38, 2125 (1905).

<sup>13</sup> C. Graebe u. K. Lagodzinski, Ber. 25, 1733—36 (1892).

<sup>14</sup> F. Ullman u. C. Wagner, Lieb. Ann. 355, 371 (1907).

<sup>15</sup> F. Ullmann u. H. Kipper, Lieb. Ann. 355, 344, 345 (1907), ср. также образование 1-метоксиакридона: A. Kliegl-A. Fehrlie, Ber. 47 1631, 1638 (1914).



9—150°. После кристаллизации из горячего алкоголя мезохлоракридин образует игольчатые шелковистые светложелтые иглы с т. пл. 154°. Хлор в полученном веществе был определен описанным уже выше методом.

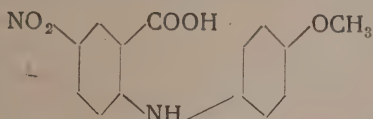
0,2226 г вещ.: 9,0 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  н. AgNO<sub>3</sub>

Найдено % Cl: 14,34.

Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ONCl: 14,56 %

Выход 2-метокси-9-хлоракридина 1,4 г, т. е. 58% теоретического. Остаток после извлечения мезохлоракридина состоит из 0,5 г метоксиакридона и 0,2 метоксидифениламинокарбоновой кислоты. При употреблении больших количеств хлористого фосфора выход мезохлоракридина несколько увеличивается. Если 2-метоксидифениламин нагревать с разбавленной соляной кислотой, то он переходит в раствор, из которого по охлаждении выпадают желтые иглы хлоргидрата. Этот последний довольно легко растворяется в воде. При кипячении его водных растворов падает образующийся благодаря гидролизу 2-метокси-9-хлоракридин. Таким образом в этих условиях, в противоположность уже описанному 9-хлоракридину, метоксидифениламин не испытывает превращения в акридон.

4-нитро-4'-метоксидифениламин-2-карбоновая кислота:



Употреблявшаяся для получения этой кислоты 3-нитро-6-хлор-1-бензойная кислота приготовлена была нами по способу, кратко упомянутому в одном из наших предыдущих сообщений и несколько отличающемуся от описанных в литературе. Так как этот способ дает постоянные высокие выходы и кислоту, почти совершенно свободную от побочных продуктов нитрования, мы позволим себе дать здесь его краткое описание. 16 г сухой хлорбензойной кислоты постепенно вносятся при помешивании в смесь 40 см<sup>3</sup> азотной кислоты уд. веса 1,4 и 50 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Затем температура смеси поднимается до 90—95°, и нагревание при этой температуре продолжается в течение 3 часов. По окончании нагревания реакционная масса выливается на 300 г льда. Выпавший осадок отфильтровывается и перекристаллизовывается из воды, после чего нитрохлорбензойная кислота имеет температуру плавления 164°. Выход 19 г, т. е. 94% теоретического.

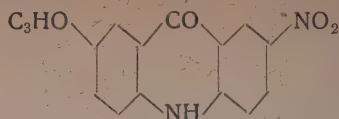
4-нитро-4'-метоксидифениламин-2-карбоновая кислота описана В. Лесняным. Для получения ее 10 г 3-нитро-6-хлор-1-бензойной кислоты, 8 г паранидина, 8 г поташа и 0,1 г окиси меди нагреваются с 25 см<sup>3</sup> глицерина при 100° в течение 4 часов. По охлаждении реакционная масса разбавляется небольшим количеством воды. Полученный раствор калиевой соли разлагается небольшим избытком разбавленной соляной кислоты, причем выделяется в виде зеленоватого осадка свободная кислота. Выход 10 г, т. е. 70% теоретического. После кристаллизации из водного метилового алкоголя 4-нитро-4'-метоксидифениламин-2-карбоновая кислота получается в виде зеленовато-желтых игл с т. пл. 230°, легко растворима в горячем метилом и этиловом спирте, очень трудно в бензоле и толуоле. Под действием едких и углекислых щелочей образует соли. Натриевая соль выделяется из водных растворов в виде желто-зеленых кристаллов, теряющих при нагревании до 105° кристаллизационную воду, причем цвет изменяется в яркокрасный. Сохранение воды в кристаллогидрате отвечает формуле:



Вычислено % H<sub>2</sub>O: 14,84.

Найдено % H<sub>2</sub>O: 15,2.

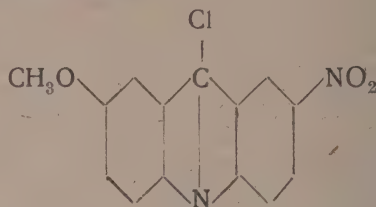
## 2-нитро-7-метоксиакридон:



2,9 г 4'-нитро-4'-метоксифениламин-2-карбоновой кислоты, 1,8 г хлорокси фосфора и 10 см<sup>3</sup> ксилола нагреваются с обратным холодильником при кипении течение 2 часов. По удалении ксилола остаток обрабатывается при нагревании раствором поташа, акридон отфильтровывается и промывается водой. После кристаллизации из уксусной кислоты 2-нитро-7-метоксиакридон получается в виде коричневых кристаллов, плавящихся выше 300° (по В. Леснянскому т. пл. 395). При нагревании с водными и водоалкогольными щелочами переходит в раствор интенсивной красной окраской.

По охлаждении из щелочного раствора выпадает щелочная соль акридона в виде мелких темнокрасных кристаллов, быстро гидролизующаяся при действии воды. При нагревании с хлорокисью фосфора акридон хлорируется в нитрометоксимезохлоракридин.

## 2-нитро-7-метокси-9-хлоракридин:



2,9 г 4-нитро-4'-метоксифениламин-2-карбоновой кислоты, 3,2 г хлорокси фосфора и 20 см<sup>3</sup> ксилола нагреваются с обратным холодильником при кипении в течение 3 часов. По окончании реакции ксилол удаляется, и остаток после обработки разбавленным раствором аммиака извлекается хлороформом. Экстракт отделяется от остатка, состоящего главным образом из нитрометоксиакридона, затем добавлением эфира из него выделяется нитрометоксимезохлоракридин в виде желтого осадка. После кристаллизации из бензола 2-нитро-7-метокси-9-хлоракридин получается в виде желтых игл с т. пл. 226°. Выход 1,9 г, т. е. 65% теоретического.

## Определение хлора:

0,2220 г вещ.: 7,6 см<sup>3</sup> 1/10 н. Ag NO<sub>3</sub>.

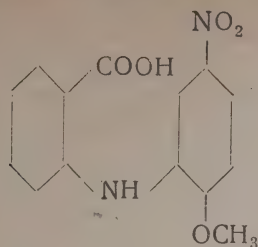
Найдено % Cl: 12, 14.

Вычислено для C<sub>14</sub> H<sub>9</sub> O<sub>3</sub> N<sub>2</sub> Cl: 12, 29%.

Трудно растворим в холодном бензоле, алкоголе, эфире, легко — в горячем бензоле и хлороформе. При действии соляной кислоты при обычной температуре образует краснооранжевые кристаллы хлоргидрата. Последний, при действии воды гидролизруется, причем выделяются кристаллы нитрометоксимезохлоракридина. При непродолжительном же нагревании с водой или разбавленными кислотами превращается в соответствующий акридон. Растворяется при нагревании с водными и водоалкогольными растворами едких щелочей с интенсивной красной окраской, переходя в раствор в виде щелочной соли акридона.

При нагревании нитрометоксифениламинкарбоновой кислоты с пятихлористым фосфором выход мезохлоракридина составляет около 57—60% теоретического, при нагревании с пятикратным по весу количеством хлорокиси фосфора от 70% до 75%.

5'-нитро-2'-метоксифениламин-2-карбоновая кислота:



15,6 г ортохлорбензойной кислоты, 25,0 г 4-нитро-2-аминоанизола, 15 г ша и 0,1 г окиси меди нагреваются с 25 см<sup>3</sup> глицерина при 140° в течение часов при перемешивании. По окончании реакции реакционная масса разбавляется горячей водой и подкисляется до кислой реакции на конго. При этом выделяется кислота, загрязненная смолистыми веществами. Для очистки сырой продукт перекристаллизовывается из водного этилового алкоголя. После кристаллизации нитро-2'-метоксифениламин-2-карбоновая кислота получается в виде желтых с т. пл. 234°. Выход 4,4—6,5 г, т. е. 15—22% теоретического.

Если конденсацию вести в среде изоамилового алкоголя при температуре в течение 10 часов, то 5'-нитро-2'-метоксифениламин-2-карбоновая кислота получается после очистки с выходом 50% теоретического.

Определение азота по Дюма:

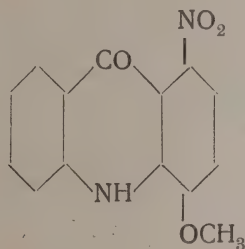
0,1500 г вещ.: 13,2 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 735 мм).

Найдено % N: 10,0.

Вычислено для C<sub>14</sub> H<sub>12</sub> O<sub>5</sub> N<sub>2</sub>: 9,72%.

Легко растворима в метиловом и этиловом алкоголе, очень трудно в бензоле и толуоле. При действии едких и углекислых щелочей образует соли. Натриевая кристаллизуется из водных растворов в виде зеленожелтых кристаллов, теряя при нагревании кристаллизационную воду.

1-нитро-4-метоксиакридон:



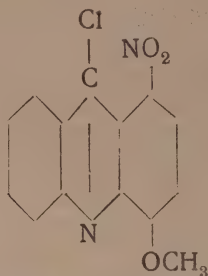
1-нитро-4-метоксиакридон может быть получен из нитрометоксифениламин-2-карбоновой кислоты нагреванием с хлорокисью фосфора или же по способу Гребенского действием концентрированной серной кислоты, причем в последнем случае не наблюдается заметного омыления метоксигруппы.

1,0 г 5'-нитро-2'-метоксифениламин-2-карбоновой кислоты и 6 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты нагреваются на водяной бане в течение 1—2 часов. Реакционная масса выливается в воду, и полученный осадок обрабатывается горячим раствором поташа. Остаток перекристаллизовывается из смеси уксусной кислоты и этилового алкоголя. При этом получают желтокоричневые кристаллы, плавящиеся при 281°. При нагревании 1,3 г нитрометоксифениламин-2-карбоновой кислоты с 1,0 г хлорокиси фосфора и 7 см<sup>3</sup> ксилола с обратным холодильником в течение 2 часов получается смолистый, твердый, темный продукт. После растворения в ксилоле он обрабатывается раствором поташа, а затем извлекается ледя-



ной уксусной кислотой. Из полученного раствора осаждается добавлением воды сырой продукт, который очищается растворением в нитробензоле и осаждением толуолом. Таким путем получается нитрометоксиакридон в виде коричневых кристаллов с т. пл.  $281^{\circ}$  (с разложением). Полученный акридон легко растворяется при нагревании с водными щелочами, образуя растворы, окрашенные в интенсивный красный цвет. При охлаждении выпадает щелочная соль в виде очень мелких красных иголок, которые при действии воды быстро превращаются в акридон. При хлорировании полученного нитрометоксиакридона образуется 1-нитро-4-метокси-9-хлоракридин.

1-нитро-4-метокси-9-хлоракридин:

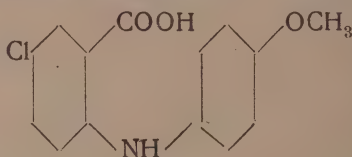


2,9 г 5'-нитро-2'-метоксидифениламин-2-карбоновой кислоты, 3,7 г хлорокиси фосфора и  $20 \text{ см}^3$  ксилола нагреваются на масляной бане при кипении в течение 3 часов. По охлаждении реакционная масса выливается в ледяную воду, причем выпадает оранжевокрасный осадок хлоргидрата мезохлоракридина. Последний моментально разлагается большим количеством воды с образованием мезохлоракридина. После кристаллизации из водного алкоголя 1-нитро-4-метокси-9-хлоракридин получается в виде желтых игл с т. пл.  $173^{\circ}$ . Выход 1,6 г, т. е.  $55\%$  теоретического. При нагревании с большими количествами хлорокиси наблюдается почти количественное превращение в мезохлоракридин.

Определение азота по Дюма:  
 $0,2016 \text{ г}$  вещ.:  $18,2 \text{ см}^3 \text{ N}_2$  ( $19^{\circ}$ ,  $723 \text{ мм}$ ).  
 Найдено  $\% \text{ N}$ : 10,04.  
 Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ : 9,71%.

Нерастворим в эфире, плохо в бензоле, хорошо в хлороформе и алкоголе. При нагревании с растворами едких щелочей растворяется с интенсивной красно-окраской, и по охлаждении из раствора выпадают мелкие красные иглы щелочной соли. При действии воды эта последняя моментально превращается в нитрометоксиакридон. При кипячении с разбавленными кислотами нитрометоксимезохлоракридин быстро превращается в акридон.

4-хлор-4'-метоксидифениламин-2-карбоновая кислота:

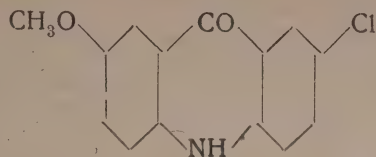


10 г 3,6-дихлор-1-бензойной кислоты, 10,5 г параанизида, 10 г поташа и 0,1 окиси меди нагреваются с  $25 \text{ см}^3$  глицерина при  $140^{\circ}$  в течение 10 часов. По окончании нагревания реакционная масса разбавляется водой и подкисляется до реакции на конго. Выделяющаяся загрязненная кислота перекристаллизуется из бензола. Бесцветные иглы с т. пл.  $189^{\circ}$ . Выход 11 г, т. е.  $77\%$  теоретического.

Определение азота по Дюма:  
 $0,2004 \text{ г}$  вещ.:  $8,6 \text{ см}^3 \text{ N}_2$  ( $15,5^{\circ}$ ,  $744 \text{ мм}$ ).  
 Найдено  $\% \text{ N}$ : 4,97%.  
 Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$ : 5,05%.

Нерастворима в воде, растворима в горячем алкоголе и бензоле. Растворяется в едких и углекислых щелочах, образуя соли. Натриевая соль выкристаллизовывается в виде блестящих сероватых чешуек.

2-хлор-7-метоксиакридон:



Хлорирование хлорметоксидифениламинкарбоновой кислоты в соответствующий мезохлоракридин, при действии хлорокиси фосфора, протекает настолько легко, что 2-хлор-7-метоксиакридон в заметных количествах может быть получен лишь при употреблении теоретических количеств хлорокиси.

7 г 4-хлор-4'-метоксидифениламин-2-карбоновой кислоты, 1,3 г хлорокиси фосфора и 50 см<sup>3</sup> ксилола нагреваются при кипении с обратным холодильником около 2 часов. По окончании нагревания ксилол удаляется и остаток извлекается для удаления непрореагировавшей дифениламинкарбоновой кислоты горячим раствором углекислой щелочи. Остаток после экстракции перекристаллизовывается из нитробензола, и таким образом получается 2-хлор-7-метоксиакридон в виде зеленых кристаллов, плавящихся выше 300°. Выход 4 г, т. е. 61% теоретического.

Определение азота по Дюма:

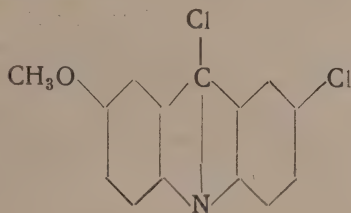
0,1450 г вещ.: 7,4 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 723 мм).

Найдено % N: 5,68.

Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl: 5,4%.

Нерастворим в бензоле, растворим в горячем алкоголе. Алкогольные растворы, окрашенные в светлозеленый цвет, обладают синей флуоресценцией. При нагревании с хлорокисью фосфора легко превращается в 2,9-дихлор-7-метоксиакридин.

2,9-дихлор-7-метоксиакридин:



5,6 г 4-хлор-4'-метокси-дифениламин-2-карбоновой кислоты 4,0 г хлорокиси фосфора и 30 см<sup>3</sup> ксилола нагреваются с обратным холодильником при 130° в течение 3 часов. По окончании реакции ксилол удаляется, и остаток обрабатывается разбавленным раствором аммиака, а затем раствором углекислой щелочи. Осадок отфильтровывается, промывается водой и сушится. После кристаллизации из бензола 2,9-дихлор-7-метоксиакридин получается в виде светлозеленых кристаллов с т. пл. 205—206°. Выход 4,2 г, т. е. 75% теоретического.

Определение хлора:

0,1480 г вещ.: 10,5 см<sup>3</sup> <sup>1</sup>/<sub>10</sub> н. AgNO<sub>3</sub>.

Найдено % Cl: 25,2.

Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>: 25,51%.

Трудно растворим в алкоголе и бензоле на холоду, легко в горячем бензоле. При действии разбавленной соляной кислоты переходит в раствор в виде хлоргидрата. При дальнейшем кипячении кислого раствора не наблюдается превращения

в хлорметоксиакридон; по охлаждении кислого раствора выпадают кристаллы хлоргидрата, который быстро гидролизуеться при действии горячей воды и выделяется хлорметоксимезохлоракридин.

### Выводы

Ранее было найдено, что при действии хлорокиси фосфора в близких к теоретическим количествах на дифениламин-2-карбоновую кислоту образуются в зависимости от количественных соотношений акридон или мезохлоракридин. В настоящей работе этот метод применен для получения дериватов акридона и мезохлоракридина и таким путем получены некоторые еще не описанные метокси-, нитрометокси- и хлорметоксидериваты, и изучены их свойства. При этом установлено, что полученные дериваты акридона обладают так же, как и ранее изученные нитро- и аминодериваты, способностью к таутомерной перегруппировке с образованием нестойких щелочных солей. Особенно легко это превращение происходит, как это и следовало ожидать, у нитрометоксиакридонов. Этой склонностью к образованию энольной формы обусловлено, очевидно, аналогичное превращение, наблюдаемое у нитрометоксимезохлоракридонов. Что касается отношения изученных дериватов-9-хлоракридина к нагреванию в кислых растворах, то оно различно у различных дериватов. В то время как метокси- и хлорметокси-мезохлоракридины, образуя в кислых растворах легко гидролизующиеся соли, не претерпевают дальнейших изменений, 2-нитро-7-метокси-9-хлоракридин и 1-нитро-4-метокси-9-хлоракридин испытывают в тех же условиях быстрое превращение в соответствующие акридоны.

Попытки обнаружить акридол, описанный А. Марцин, в продуктах кислотного превращения мезохлоракридина в акридон, дали отрицательный результат.

Поступило в Редакцию

24 июня 1934 г.



## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ: СЕРНАЯ КИСЛОТА—НИТРОБЕНЗОЛ

*М. Усанович, Г. Козьмина и В. Тартаковская*

Лаборатория физической химии. Сиб. Физ.-техн. ин-та.

## Цель и содержание работы

Изучение неводных (главным образом эфирных) растворов привело одного из нас<sup>1</sup> к выводу, что необходимым условием для получения проводящего раствора при смешении непроводящих компонентов является образование ими химического соединения; при этом компоненты должны обладать противоположной химической функцией, т. е. относиться друг к другу как кислота и основание в смысле теории Бренстеда.

Если перейти к таким системам, один из компонентов которых обладает собственной электропроводностью (в индивидуальном состоянии), то образование определенного соединения уже не является необходимым условием электропроводности раствора, так как очевидно, что собственная электропроводность одного из компонентов не может внезапно исчезнуть при прибавлении второго компонента. Таким образом мы можем здесь иметь два случая проводящих растворов: с образованием соединения между компонентами или без него. Можно предполагать, что этим двум случаям будут соответствовать два различных типа кривых электропроводности, так как образование соединения определенно отражается на зависимости электропроводности от концентрации и, главным образом, от температуры, как это уже было нами<sup>2</sup> показано. Действительно, произведенное одним из нас<sup>3</sup> исследование электропроводности системы серная кислота—этиловый эфир показало, что на кривой, выражающей зависимость температурного коэффициента от состава, отчетливо сказываются два соединения, образуемые эфиром с серной кислотой. Соединения эти, как известно, представляют типичные оксониевые соли.

Способность образования оксониевых солей была одним из нас<sup>4</sup> предположительно приписана к нитросоединениям, в частности нитробензолу. Однако изучение системы нитробензол—уксусная кислота, произведенное Усановичем и Тененбаум,<sup>5</sup> показало, что с уксусной кислотой нитробензол в соединение не вступает; отсутствие электропроводности растворов HCl в  $C_6H_5NO_2$ , связанное с отсутствием соединения между этими веществами, установили Гласко и Михальский.<sup>6</sup> С другой стороны, Шербюлье<sup>7</sup> считает, что нитробензол является основанием, не уступающим по своей силе некоторым аминам; Шер-

<sup>1</sup> Протоколы засед. Ленинградск. Хим. Общ. за 1932 г., стр. 25.<sup>2</sup> М. Усанович, Труды СФТИ 1 (3), 1, 1932; М. Усанович и Ф. Терпугов. Ж. О. Х. 2, 437, 1932; Z. phys. Ch. (A) 165, 39, 1933; М. Усанович и Р. Розентретер. Ж. О. Х. 2, 864, 1932; Z. phys. Ch. (A) 165, 49, 1933; Ф. Терпугов, Ж. О. Х. 2, 867, 1932; М. Усанович и В. Серебренников. Ж. О. Х. 4, 229, 1934.<sup>3</sup> М. Усанович, Ж. О. Х. 4, 215, 1934.<sup>4</sup> М. Усанович, Ж. О. Х. 2, 443, 1932.<sup>5</sup> См. предыдущую статью.<sup>6</sup> М. Hlasko i M. Michalski, Roczn. Chem. 6, 534, 1926.<sup>7</sup> E. Cherbuliez, Helv. Chem. Acta 6, 281, 1923.

бюлье основывает это утверждение на увеличении электропроводности серной кислоты при прибавлении к ней нитробензола. Существование соединения серной кислоты с нитробензолом состава  $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$  обнаружено Массоном<sup>1</sup> на диаграмме плавкости.

Для того чтобы подробнее выяснить взаимоотношения между компонентами данной системы, нами было произведено настоящее исследование.

### Удельная электропроводность

Препараты очищались, как и прежде.<sup>2</sup>

Измерения электропроводности были произведены при температурах  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $18^\circ$  и  $30^\circ$ . Электропроводности  $H_2SO_4$  при прибавлении нитробензола сначала возрастает, достигает максимума при концентрации около 90 молекулярных процентов

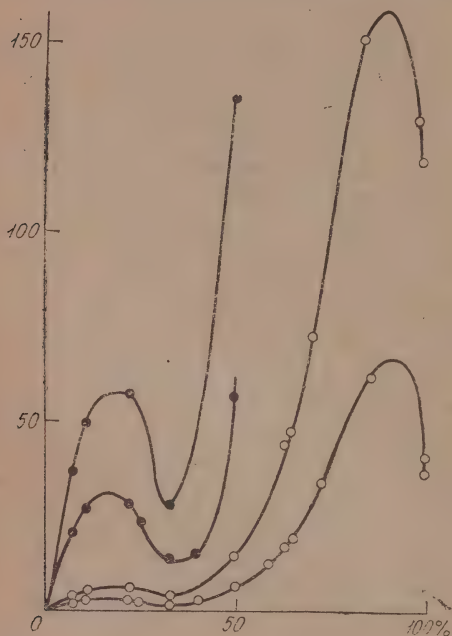


Рис. 1.

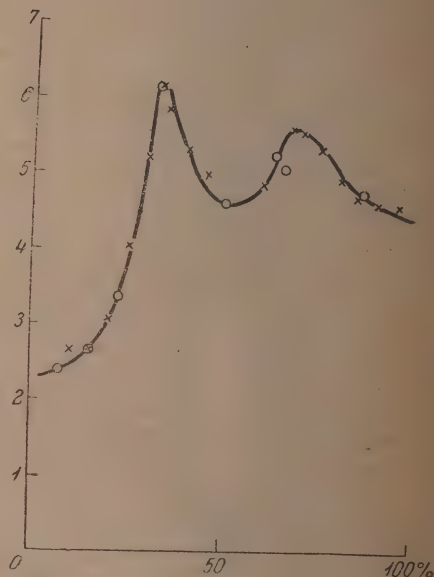


Рис. 2.

$H_2SO_4$ , а затем плавно падает, становясь уже при концентрации около 75% равно собственной электропроводности  $H_2SO_4$ ; с дальнейшим уменьшением концентрации электропроводность продолжает убывать, принимая при 33 молекулярных процентах минимальное значение, после чего вновь повышается и проходит через второй максимум, менее крутой, чем в области высоких концентраций серной кислоты. Результаты наших измерений приведены в таблице 1; на рис. 1 изображены две изотермы:  $0^\circ$  (нижняя кривая) и  $30^\circ$  (верхняя кривая); левая часть кривых (концентрации от 0% до 50%  $H_2SO_4$ ) дана также и в увеличенном в 10 раз масштабе. При сопоставлении изотерм видно, что с повышением температуры минимум не изменяет своего местоположения, оба же максимума, повидимому, сдвигаются к середине диаграммы. Такой же ход кривых, но с несколько более высокими абсолютными значениями удельной электропроводности, был получен по предварительным опытам, произведенным в нашей лаборатории Н. К. Олешко. Шербюлье приводит результат

<sup>1</sup> I. Masson, J. Ch. Soc. 1931, 3201.

<sup>2</sup> М. Усанович, Ж. О. Х. 4, 215, 1934; С. Штамова Ж. О. Х. 4, 240, 1934.

своего измерения электропроводности раствора, содержащего 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; им получена величина ( $K_{12} = 0,0109$ ) в 50 раз более высокая, чем по нашим измерениям; такое расхождение объясняется, вероятно, тем, что препараты Шербюлье не были достаточно обезвожены.

### Температурный коэффициент электропроводности

Температурные коэффициенты удельной электропроводности растворов различных концентраций, вычисленные по линейной формуле, приведены в табл. 2; зависимость температурного коэффициента от концентрации выражена кривой (рис. 2). Числа, полученные непосредственно из экспериментальных данных, на чертеже изображены кружками; часть цифр, полученная путем интерполяции по кривым удельной электропроводности, отмечена звездочками в таблице и обозначена на рисунке крестиками.

ТАБЛИЦА 1

№	Весов. % $\text{H}_2\text{SO}_4$	Молек. % $\text{H}_2\text{SO}_4$	$K_0 \cdot 10^4$	$K_{10} \cdot 10^4$	$K_{18} \cdot 10^4$	$K_{30} \cdot 10^4$
1	5,99	7,40	2,12	2,62	3,01	3,64
2	8,81	10,81	2,77	3,48	4,07	5,97
3	18,60	22,28	2,78	3,57	4,10	5,65
4	20,85	24,97	2,30	—	4,60	—
5	27,76	32,52	1,35	2,07	2,78	3,82
6	33,97	40,23	2,50	—	8,00	—
7	44,16	49,83	5,67	7,59	9,38	13,5
8	52,43	58,99	12,0	17,1	—	—
9	57,53	62,96	17,1	24,5	31,7	43,9
10	59,81	65,10	18,5	—	—	46,5
11	65,41	70,33	—	—	52,0	71,7
12	67,84	72,55	32,7	46,4	59,5	—
13	83,21	86,08	61,8	86,9	112,0	149,7
14	99,65	99,70	40,5	62,5	85,4	128,8
15	100,00	100,00	35,7	56,0	77,6	117,5

Значения температурного коэффициента быстро возрастают от разбавленных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , достигая максимального значения ( $C > 6\%$ ) при 33%, т. е. при концентрации, которой отвечает минимальная электропроводность. Далее кривая температурного коэффициента проходит через минимум при 50 молекулярных процентах, повышается вновь до  $C \sim 6\%$  при 67%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после чего плавно опускается. По предварительным данным, основанным лишь на экспериментальных точках, мы предполагали еще один минимум при концентрации около 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но теперь, исправив наши результаты графической интерполяцией, мы убедились, что не имеем оснований проводить кривую через второй минимум; правильность кривой, изображенной на рис. 2, подтверждается еще и тем, что для 99,7% и 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получились значения, сильно превышающие значения температурного коэффициента  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , полученные во время изучения системы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —эфир ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,34\%$ ). Вообще можно отметить, что данные, относящиеся к концентрациям, близким к 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , наименее надежны, так как неизбежные небольшие колебания собственной электропроводности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отдельных пробах препарата сильно отражаются на электропроводности растворов таких высоких концентраций и еще более на температурном коэффициенте электропроводности. Кривая температурного коэффициента до некоторой степени похожа на кривую, полученную для системы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —эфир (максимум на 33%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и минимум на 50%), но отличается от нее наличием второго максимума.



## Вязкость

Измерения вязкости произведены при тех же температурах  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $18^\circ$  и  $30^\circ$ . Полученные результаты собраны в табл. 3.

По ходу изотерм удельной электропроводности можно было ожидать, что внутреннее трение данной системы выразится кривыми с максимумом при  $33\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т. е. при той концентрации, при которой наблюдается минимум электропроводности, так как обычно минимум электропроводности отвечает максимуму вязкости, что легко может быть истолковано. В действительности же все изотермы внутреннего трения (рис. 3) имеют вид S-образных кривых, идущих с перегибом, но без максимума.

При измерениях внутреннего трения мы встретились с теми же затруднениями, что и при измерении электро-

ТАБЛИЦА 2

Молек. %	Темпер. коэф. в %
7,40	2,40
10	2,64
10,81	2,65
15	2,66
20	3,06
22,28	3,36
25	4,07
30	5,22
32,52	6,10
33	6,15
35	5,86
40	5,33
45	5,00
49,83	4,60
60	4,87
62,96	5,22
65,10	5,05
67	5,61
70	5,55
75	5,44
80	4,93
85	4,72
86,08	4,74
90	4,60
95	4,60
99,70	7,27
100,00	7,69

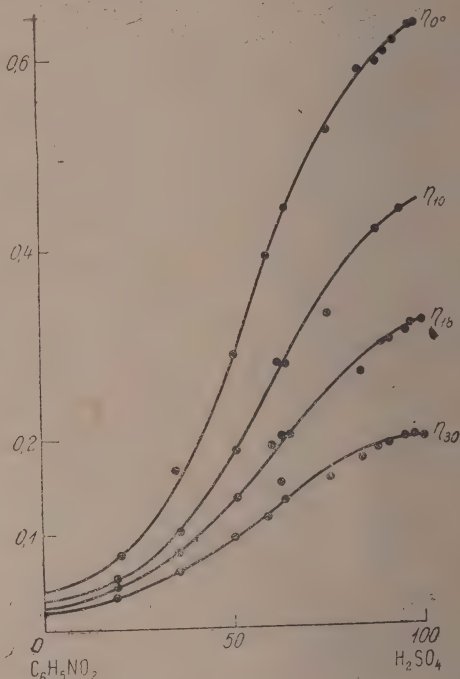


Рис. 3.

проводности: в величинах внутреннего трения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и растворов, концентрация которых приближается к  $100\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , обнаруживаются значительные расхождения между отдельными определениями. Большие расхождения, обусловленные вероятно тою же причиной, мы находим и в литературных данных по внутреннему трению  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; так, Бингэм<sup>1</sup> нашел  $\eta_{20}=0,242$ ; Друккер<sup>2</sup>  $\eta_0=0,4843$ , Паунд<sup>3</sup>  $\eta_{30}=0,210$ ; Кремман<sup>4</sup>  $\eta_0=0,618$ ; Сабинина<sup>5</sup> получила  $\eta_{10}=0,4337$ ,  $\eta_{20}=0,3053$  и  $\eta_{30}=0,2041$ . Наши определения таким образом совпадают с результатами Креммана, Паунда и Сабининой, но расходятся с определением Друккера и Бингэма.

Температурный коэффициент вязкости, вычисленный по показательной формуле,<sup>6</sup> достигает максимального значения при  $67\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<sup>1</sup> E. Bingham and S. Stone. Z. phys. Ch. 27, 701, 1923.

<sup>2</sup> C. Drucker u. Kassel, Z. phys. Ch. 76, 367, 1911.

<sup>3</sup> Pound, Trans. chem. Soc. 99, 708, 1911.

<sup>4</sup> R. Kremann u. Ehrlich, Monatsh. 28, 831, 1907.

<sup>5</sup> Л. Сабинина, Ж. О. Х. 3, 87, 1933.

<sup>6</sup> Ф. И. Терпугов, Ж. О. Х. 2, 868, 1932.

# Молекулярная электропроводность

Расчеты молекулярной электропроводности были произведены как на  $H_2SO_4$ , так и на  $C_6H_5NO_2$ , как на электролит (табл. 4). Обе кривые молекулярной электропроводности — аномальны (рис. 4 и 5), причем аномалия более резко выражена

ТАБЛИЦА 3

Весов. % $H_2SO_4$	Молек. % $H_2SO_4$	$\eta_0$	$\eta_{10}$	$\eta_{18}$	$\eta_{30}$	$B$
100,00	100,00	0,6400		0,3000	0,2001	
98,36	98,72	0,6304	0,4068	0,2085	0,1992	
96,31	97,02	—	—	0,3109	0,1968	
94,14	95,42	0,6240	0,3950	0,2867	0,1856	
93,82	95,16	0,6042	0,3949	0,2893	0,1896	
90,14	92,22	0,5994	0,3870	0,2700	—	
84,92	87,55	0,5895	0,3775	0,2749	0,1831	3134
75,65	79,60	0,5160	0,3315	0,2426	0,1617	3223
64,71	71,32	0,4393	0,2783	0,2040	0,1356	3266
62,78	67,92	0,4573	0,2815	0,2030	0,1294	3506
60,32	65,60	0,3921	0,2529	0,1867	0,1228	3225
50,58	56,20	0,2861	0,1871	0,1387	0,0938	3176
34,93	40,23	0,1702	0,1037	0,0801	0,0575	2880
20,97	24,97	0,0772	0,0569	0,0461	0,0350	2193
0,00 <sup>1</sup>	0,00	0,0311	0,0245	—	0,0170	

на кривой молекулярной электропроводности  $H_2SO_4$  в  $C_6H_5NO_2$ ; на „обращенной“ кривой также замечен небольшой максимум и минимум в области наименьших разведений.

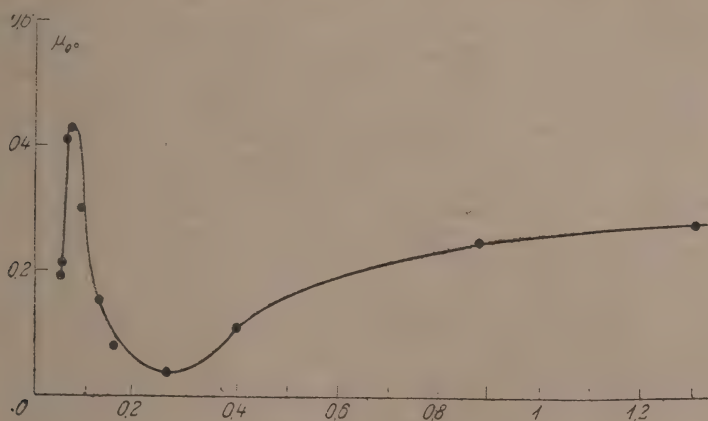


Рис. 4.

## Обсуждение результатов и выводы

Кривые удельной электропроводности данной системы принадлежат к тому типу, который был установлен Н. А. Трифоновым<sup>2</sup> для так называемых рациональных систем, характеризующихся образованием соединения между компонентами, устойчивого в жидкой фазе. Составу соединения в этих системах отвечает минимум

<sup>1</sup> Внутреннее трение нитробензола по данным Б. Кондратенко. (Ж. О. Х. 4, 1934.)

<sup>2</sup> Н. А. Трифонов, „Изв. Пермского Биологич. научно-исслед. инст.“ 7, 343, 1931.

ТАБЛИЦА 4

Весов. % $H_2SO_4$	$\nu_{H_2SO_4}$	$\mu_{H_2SO_4}$	$d$	Весов. %	$\nu_{C_6H_5NO_2}$	$\mu_{C_6H_5NO_2}$
100,00	0,053	0,1881	1,86	—	—	—
99,65	0,053	0,2141	1,86	0,35	18,890	76,5200
93,94	0,059	0,4096	1,76	6,06	1,153	7,9690
83,21	0,071	0,4385	1,66	16,79	0,441	2,7270
67,84	0,093	0,3028	1,56	32,16	0,245	0,8017
59,81	0,108	0,2007	1,51	40,19	0,203	0,3750
57,53	0,114	0,1955	1,49	42,47	0,194	0,3324
53,43	0,124	0,1487	1,48	46,57	0,178	0,2142
44,16	0,154	0,0874	1,44	55,84	0,153	0,0867
27,76	0,260	0,0350	1,36	72,24	0,125	0,0169
18,60	0,402	0,1118	1,31	81,40	0,115	0,0321
8,81	0,876	0,2426	1,27	91,19	0,106	0,0294
5,99	1,309	0,2775	1,25	94,01	0,105	0,0222

электропроводности; однако в изученной нами системе минимум электропроводности не смещающийся с изменением температуры, хотя и отвечает определенному стехиометрическому соотношению между компонентами (2:1), но не совпадает с составом соединения, дающего единственный максимум на диаграмме плавкости, полученной Массоном. Очевидно, что кроме эквимолекулярного соединения, полученного

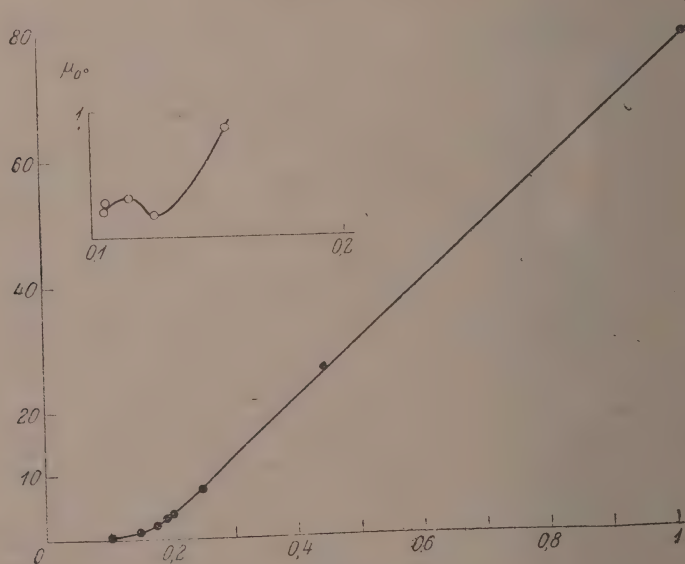


Рис. 5.

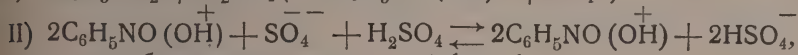
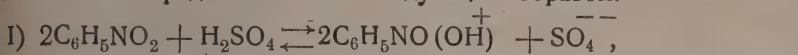
Шербюлье и Массоном, существует еще соединение состава  $2C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$ . Если считать, что оба кислорода нитрогруппы способны к образованию оксониевых соединений, то существование наряду с  $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$  еще и  $2C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$  представляется довольно естественным, так как мы можем считать, что в первом из этих соединений участвуют оба кислорода, во втором же — по одному от каждой молекулы нитробензола. Подтверждением существования соединения  $2C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$  является также и максимум температурного коэффициента электропроводности, соответствующий на этот же состав.



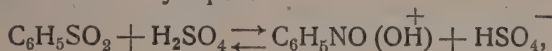
Соединение  $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$  на изотермах электропроводности заметным образом не отражается, но на кривой температурного коэффициента состава этого соединения отвечает минимум точно так же, как в системе  $H_2SO_4 - (C_2H_5)_2O$  минимум температурного коэффициента электропроводности приходится на 50 молекулярных процентов.

Далее наши результаты дают указания на существование еще одного соединения между компонентами, а именно:  $C_6H_5NO_2 \cdot 2H_2SO_4$ , составу которого отвечает второй максимум кривой температурного коэффициента электропроводности и максимум температурного коэффициента внутреннего трения.

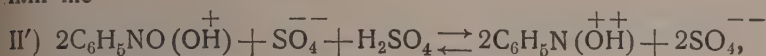
Схемы образования и диссоциации соединений нитробензола с серной кислотой можно представить себе следующим образом:



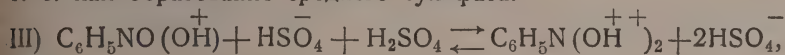
т. е. как образование кислого сульфата:<sup>1</sup>



или же



т. е. как образование среднего сульфата:



или



Несмотря на то, что как из диаграммы плавкости, так и из наших измерений электропроводности видно, что компоненты данной системы образуют устойчивые соединения, ход изотерм внутреннего трения не обнаруживает наличия этих соединений, заставляя отнести данную систему скорее к типу так называемых иррациональных систем, компоненты которых образуют неустойчивое соединение, распадающееся при плавлении. Однако в этом случае мы должны были бы ожидать, что с понижением температуры на изотермах внутреннего трения должен появиться максимум, тем более приближающийся к составу образующегося соединения, чем ниже температура; в действительности же это не наблюдается, и даже изотерма 0° сохраняет ту же S-образную форму, что и остальные изотермы. Это тем более удивительно, что две из наших изотерм относятся к температурам (0° и 10°), при которых  $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$  (т. пл. 11,6°) находится в переохлажденном состоянии, вследствие чего максимум внутреннего трения должен был бы быть особенно резким. Поэтому возможно, что установленный нами ход изотерм внутреннего трения объясняется тем, что образующееся соединение обладает меньшим внутренним трением, чем  $H_2SO_4$ , вследствие чего с понижением температуры изотермы внутреннего трения приближаются к тому типу рациональной диаграммы, на которой состав образующегося соединения отражается не максимумом, а точкой пересечения или точкой соприкосновения двух ветвей изотермы;<sup>2</sup> такую особенную точку легко можно принять за перегиб.

Соотношение между электропроводностью и внутренним трением нашей системы, как мы уже отметили, необычно. В тех случаях, когда минимум электропроводности приходится на тот же состав, что и максимум внутреннего трения, мы можем рассматривать минимум электропроводности как явление вторичное, вызванное тем, что при данной концентрации (состав образующегося соединения) электропроводность понижена только лишь вследствие уменьшения подвижности ионов за счет максимально возросшего внутреннего трения. Действительно, в таких системах исправление электропроводности на внутреннее трение приводит обыкновенно

<sup>1</sup> Шербюлье (l.c) считает, что существует только лишь кислый сульфат.

<sup>2</sup> В. Я. Аносов, Изв. Пермского Биологич. Научно-Исслед. Инст. 6, 479, 1929.

к тому, что минимум исчезает и вместо него появляется максимум. Чтобы выяснить, не зависит ли минимум электропроводности и в нашем случае от внутреннего трения, мы также исправили электропроводность, умножив ее на соответствующее внутреннее трение; результаты наших вычислений приведены в таблице 5 и графически изображены на рис. 6, где показана зависимость „приведенной“ электропроводности (в произвольных единицах) от состава.

Из таблицы видно, что минимум электропроводности при введении поправки на внутреннее трение в нашем случае повидимому не исчезает, хотя становится едва заметным.

Аномальный ход молекулярной электропроводности может рассматриваться как еще одно доказательство того, что электролитом данной системы является не  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а соединение (или соединения) между компонентами системы. Эти соединения мы рассматриваем как оксониевые соли, получающиеся за счет кислородов нитрогруппы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

ТАБЛИЦА 5

Молек. % $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{K}\eta \cdot 10^3$	Молек. % $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{K}\eta \cdot 10^3$
7,4	0,010	49,83	0,134
10,81	0,012	58,99	0,378
15,00	0,017	65,10	0,694
20,00	0,022	72,55	0,488
22,28	0,022	86,08	3,555
24,97	0,018	95,10	4,312
30,00	0,017	99,70	2,588
32,52	0,017	100,00	2,286
35,00	0,019		

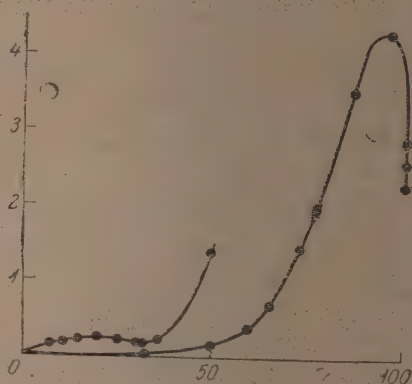


Рис. 6.

С точки зрения классических представлений можно было бы ожидать, что кривая молекулярной электропроводности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в нитробензоле — растворителе с высокой диэлектрической постоянной ( $\epsilon = 35,5$ ) будет иметь „нормальный“ ход.

### Выводы

1. Изучена электропроводность системы  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  при температурах  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $18^\circ$  и  $30^\circ$ ; полученные полные изотермы удельной электропроводности представляют кривые с минимумом, расположенным между двумя максимумами; минимум приходится на концентрацию 33 молекулярных процента  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что указывает на образование соединения  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Кривая, выражающая зависимость температурного коэффициента электропроводности от состава, проходит через максимум при 33%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чем подтверждается заключение о существовании соединения  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , затем через минимум при 50%, т. е. при концентрации, отвечающей составу соединения  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , изолированного Шербюлье<sup>1</sup> и Массоном<sup>2</sup>, и далее через второй максимум при 67%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , указывая этим на существование еще одного соединения между компонентами данной системы, а именно  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. Изучено внутреннее трение при температурах  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $18^\circ$  и  $30^\circ$ . Изотермы внутреннего трения имеют вид S-образных кривых, не имеющих тенденции к образованию максимума с понижением температуры. Предложено возможное истолкование такой своеобразной диаграммы внутреннего трения.

Поступило в Редакцию  
20 августа 1934 г.

<sup>1</sup> E. Cherbuliez, *Helv. Chim. Acta* **6**, 281, 1923.

<sup>2</sup> U. Masson, *J. Chem. Soc.* 1931, 3201.



## ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ: УКСУСНАЯ КИСЛОТА — НИТРОБЕНЗОЛ

М. Усанович и А. Тененбаум

Лаборатория физической химии Сиб. Физ.-техн. ин.

В нескольких работах, опубликованных в последнее время одним из нас,<sup>1</sup> высказано положение, что проводящий раствор получается при смешении двух непроводящих жидкостей лишь в том случае, если эти жидкости вступают в определенное химическое соединение.

Одним из подтверждений этого положения является работа А. Г. Писарева,<sup>2</sup> который установил, что растворы уксусной кислоты в этиловом эфире не проводят электричества, и, изучив вязкость этой системы, получил диаграмму, характерную для идеальной смеси. Однако возможно и другое истолкование результатов Писарева, основанное на низкой величине диэлектрической постоянной этилового эфира.

Поэтому мы поставили перед собою задачу выяснить, каково будет электрохимическое поведение уксусной кислоты в нитробензоле — растворителе с очень большой диэлектрической постоянной ( $\epsilon = 35,5$ ) — и каковы взаимоотношения между компонентами этой системы, т. е. образуют ли они комплексное соединение:

ТАБЛИЦА 1

№	Весов. % CH <sub>3</sub> COOH	Молек. % CH <sub>3</sub> COOH	20°		40°		60°		80°	
			$\eta$	$d$	$\eta$	$d$	$\eta$	$d$	$\eta$	$d$
1	0	0	0,01136	1,0516	0,008516	1,0253	0,006444	1,0051	0,005599	0,9831
2	5,23	9,73	0,01176	1,0612	0,008612	1,0319	0,006525	1,0145	0,005632	0,9891
3	14,81	27,45	0,01180	1,0815	0,008708	1,0612	0,006874	1,0432	0,005919	1,0106
4	15,31	27,61	0,01182	1,0864	0,008718	1,0645	0,006878	1,0441	0,005932	1,0104
5	26,99	42,54	0,01219	1,1035	0,008938	1,0825	0,007130	1,0613	0,006214	1,0418
6	32,03	49,10	0,01241	1,1212	0,009297	1,0911	0,007347	1,0718	0,006298	1,0385
7	36,92	54,63	0,01270	1,1291	0,009489	1,1001	0,007460	1,0825	0,006582	1,0641
8	58,07	73,09	0,01435	1,1618	0,011034	1,1309	0,008032	1,1041	0,007098	1,0854
9	62,70	77,67	0,01439	1,1694	0,011062	1,1332	0,008382	1,1132	0,007225	1,0978
0	86,12	93,25	0,01635	1,1946	0,011231	1,1645	0,009512	1,1472	0,008096	1,1256
1	100	100	0,01750	1,2041	0,011287	1,1879	0,01035	1,1561	0,008952	1,1391

Применяемый в нашей лаборатории способ очистки уксусной кислоты описан Писарева; нитробензол подвергался осушке над прокаленным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фракционированной перегонке и, наконец, фракционированному вымораживанию в запаянных ампулах. Вязкость измерялась, как обычно, в вискозиметре Оствальда.

Результаты измерений, произведенных при 20°, 40°, 60° и 80°, приведены табл. 1 и графически изображены на рис. 1. Из данных таблицы и из чертежа

<sup>1</sup> М. Усанович, Ж.О.Х., 2, 443, 1932; Протоколы зас. Ленинградского Химического общества за 1932 г., стр. 25; Труды VI Менделеевского Съезда (печат.).

<sup>2</sup> Ж. О. Х. 2, 875, 1932.



видно, что исследованная система принадлежит к числу идеальных, и компоненты ее не вступают в химическое взаимодействие.

С классической точки зрения следовало ожидать, что уксусная кислота в нитробензольном растворе будет диссоциирована не в меньшей степени, чем в спиртовых, электропроводность которых изучалась Гартвигом;<sup>1</sup> с нашей же точки зрения растворы уксусной кислоты в нитробензоле не должны обладать проводимостью, так как компоненты не вступают в определенное химическое соедине-

ние. В действительности произведенные нами опыты показали отсутствие электропроводности. Аналогичные результаты получены Гласко и Михальским,<sup>2</sup> установившими отсутствие электропроводности у  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  в нитробензоле.

Следовательно даже и вещество с такой высокой диэлектрической постоянной, как нитробензол, образует проводящие смеси лишь с теми веществами, которые вступают с ним в химическое соединение; таким образом выставленное нами общее положение справедливо не только по отношению к веществам с малой диэлектрической постоянной.

К общим выводам, совпадающим с нашими, пришел недавно Гласко на основании собственных обширных экспериментальных исследований. Гласко<sup>3</sup> пишет: "...если тело не соединяется с растворителем, то оно не является проводником тока, даже если растворитель имеет высокую диэлектрическую постоянную". Интересно отметить, что Вальден,<sup>4</sup> всегда отстаивавший взгляд на диэлектрическую постоянную как на фактор, определяющий "диссоциирующую силу" растворителя, недавно отказался от этого взгляда отчасти в связи с собственными исследованиями электропроводности в нитрометане и нитробензоле.

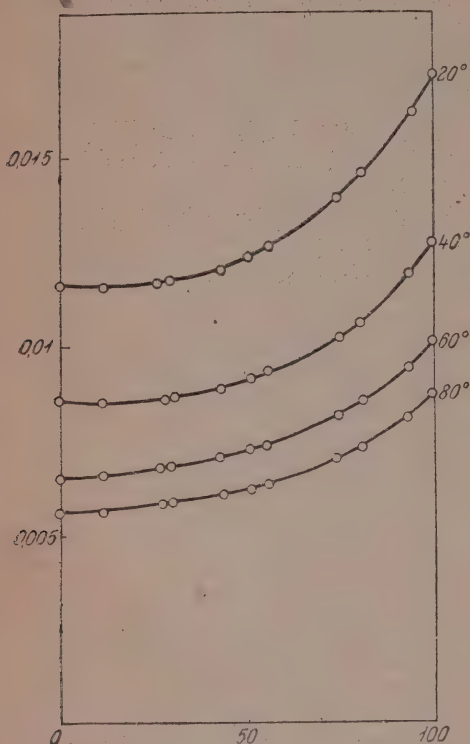


Рис. 1.

Остается невыясненным вопрос о причинах возникновения электропроводности в водном и спиртовых растворах уксусной кислоты: имеем ли мы и здесь дело с образованием соединения между уксусной кислотой и вторым компонентом или же с другим механизмом электропроводности. Против первого предположения говорят например, термохимические данные Мищенко и Чербова, которые при очень тщательном исследовании системы уксусный ангидрид—вода установили, что единственным соединением этих компонентов является уксусная кислота, не образующая никаких гидратов.

Этот вывод подтвержден авторами и при изучении упругости пара. С другой стороны внутреннее трение системы уксусная кислота—вода выражается кривыми с максимумом, что указывает на образование соединения. Мы надеемся в дальнейшем выяснить поставленный выше вопрос.

<sup>1</sup> Hartwig, Wied. Ann. 33, 58, 1888; 43, 838, 1891.

<sup>2</sup> M. Hlasko u. M. Michalski, Roczniki. Chemii 6, 534, 1926.

<sup>3</sup> M. Hlasko, Bull. Acad. Sc. de Cracovie. 1932, 336.

<sup>4</sup> P. Walden u. E. Birr, Z. phys. Ch. (A) 163, 263, 1933.

## Выводы

1. Система уксусная кислота—нитробензол не проводит тока.
2. Диаграмма внутреннего трения указывает на отсутствие химического соединения между компонентами.
3. Отсутствие электропроводности в данной системе противоречит правилу Тернста—Томсона, так как высокая диэлектрическая постоянная нитробензола заставляет ожидать, что этот растворитель обладает большой диссоциирующей силой.
4. Полученные результаты еще раз подтверждают положение, что электропроводность появляется при смешении двух непроводников лишь в тех случаях, когда эти непроводники вступают в химическое соединение.

Поступило в Редакцию

20 августа 1934 г.

---

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ: СЕРНАЯ КИСЛОТА —  
УКСУСНАЯ КИСЛОТА.

М. Усанович и А. Наумова

Лаборатория физической химии Сибирского Физико-технического института

## Цель и содержание работы

Растворы уксусной кислоты в серной кислоте по методу криоскопии и по электропроводности исследовал Гантцш.<sup>1</sup> Установленные им факты он толкует, предполагая существование соединения  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ; это соединение („сульфат ацетилия“) аналогично, по Гантцшу, бисульфату аммония. Таким образом Гантцш<sup>2</sup> рассматривает уксусную кислоту в данной системе как слабое основание и приписывает гипотетическому соединению  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  солеобразный характер.

Текущность системы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  —  $\text{CH}_3\text{COOH}$  была изучена Друккером и Касселем<sup>3</sup> при температурах 15° и 76,5°. Если пересчитать данные Друккера и Касселя на внутреннее трение, то получающиеся изотермы внутреннего трения проходят через пологий максимум, приблизительно приходящийся на эквимолекулярный состав. Как известно, максимум внутреннего трения указывает на образование соединения между компонентами; однако по данным Друккера и Касселя очень трудно сделать определенное заключение о составе соединения, образующегося в данной системе, так как измерения Друккера и Касселя произведены с небольшим (5) числом концентраций, вследствие чего местоположение максимума не определяется с достаточной степенью точности. Общий вид изотерм Друккера и Касселя заставляет думать, что система относится к типу так называемых иррациональных; по установленному Н. С. Курнаковым правилу, на изотермах этого типа максимум сдвинут (тем сильнее, чем выше температура) от ординаты, отвечающей составу образующегося соединения, в сторону компонента, обладающего большим внутренним трением. В данной системе таким компонентом является серная кислота; следовательно можно предполагать, что образующееся соединение содержит  $\text{H}_2\text{SO}_4$  меньше, чем 50 молекулярных процентов.

Указание на соединение  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , существование которого предполагает Гантцш, находим также у Кендала,<sup>4</sup> получившего диаграмму плавкости этой системы, но не опубликовавшего своих данных; однако Лерману<sup>5</sup> не удалось получить это соединение в кристаллическом состоянии.

В недавно появившейся работе Голла и Воджа<sup>6</sup> приведены результаты чрезвычайно тщательных измерений электропроводности данной системы; американские исследователи получили изотерму 25°, полное истолкование которой они считают невозможным. Обсуждая полученные ими результаты, Голл и Водж рассматривают область высокой концентрации серной кислоты как раствор в серной кислоте электролита  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а область преобладания уксусной кислоты — как раствор электролита  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Повышение электропроводности в этих областях они объясняют увеличением диссоциации электролита с разведением, — а размытый минимум электропроводности в центральной части кривой — высокой вязкостью растворов в этой области концентрации.

В работе, которая по времени напечатания ее не могла быть известна Голлу и Воджу, Усанович и Терпугов<sup>7</sup> указали, что изотермы удельной электропроводности могут иметь различный ход в зависимости от температуры, а поэтому на ходу одной только

<sup>1</sup> A. Hantzsch, Z. phys. Ch. 61, 295, 1907.

<sup>2</sup> Hantzsch, Ber. 58, 941, 1925. A. Bergius, Z. phys. Ch. 72, 338, 1910.

<sup>3</sup> Drucker u. Kassel, Z. phys. Ch. 76, 367, 1911.

<sup>4</sup> Kendall, J. Amer. Chem. Soc. 43, 1826, 1921.

<sup>5</sup> Lehrman, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 18, 187, 1926.

<sup>6</sup> Hall u. Voge, J. Amer. Chem. Soc. 55, 239, 1933.

<sup>7</sup> Ж. О. Х. 2, 447, 1932.



изотермы невозможно сделать заключение о взаимоотношении между компонентами раствора и о природе электролита в той или иной системе. Для полной характеристики системы необходимо изучение измерения электропроводности с температурой, вычисление температурного коэффициента и построение графика зависимости его от концентрации.

В ряде работ нашей лаборатории эта точка зрения была подтверждена, и было установлено, что химическое взаимодействие между компонентами системы резко отражается на ходе температурного коэффициента. Составу образующегося соединения на диаграмме зависимости температурного коэффициента от концентрации отвечает максимум (или вообще особенная точка).

Мы решили применить этот метод к изучению и объяснению данной системы. С этой целью нами была изучена удельная электропроводность при температурах  $0^\circ$ ,  $-10^\circ$ ,  $-20^\circ$ ,  $-30^\circ$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  готовились и очищались по способам, принятым в нашей лаборатории для этих препаратов.<sup>1</sup>

Измерения электропроводности производились в сосудице, описанном в работе Усановича и Терпугова, с игольчатыми платинированными электродами с емкостью — 1,443. В таблице 1 сведены результаты измерений; на рис. 1 изо-

ТАБЛИЦА 1

№	Молек. %	$K_0$	$K_{10}$	$K_{20}$	$K_{30}$	$C_{0-30}$
1	23,78	0,00461	0,00679	0,01076	0,01567	0,0799
2	26,79	0,00371	0,00682	0,01061	0,01608	0,1112
3	32,28	0,00351	0,00635	0,01060	0,01615	0,1120
4	34,03	0,00342	0,00634	0,01057	0,01644	0,1270
5	37,69	0,00327	0,00604	0,01014	0,01565	0,1261
6	41,56	0,00337	0,00622	0,01048	0,01624	0,1273
7	51,67	0,00472	0,00840	0,01360	0,02057	0,1145
8	55,41	0,00652	0,01114	0,01765	0,02542	0,0966
9	67,85	0,01851	0,02590	0,03656	0,05115	0,0588
10	69,94	0,02071	0,03014	0,04268	0,05628	0,0572
11	73,48	0,02807	—	—	—	—
12	81,97	0,03963	0,05536	0,07330	0,09339	0,0452
13	83,64	—	—	0,08191	—	—
14	90,40	0,04793	0,06423	0,08969	0,15170	0,0717
15	94,16	0,04065	0,05794	0,07848	0,09486	0,0444

бражен ход удельной электропроводности в зависимости от состава при температурах  $0^\circ$ ,  $-10^\circ$ ,  $-20^\circ$ ,  $-30^\circ$ . На оси абсцисс отложены молекулярные проценты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а на оси ординат  $K \cdot 10^4$ . Пунктирной линией обозначена изотерма Голла и Воджа. Из чертежа видно, что общий ход всех изотерм одинаков; изотерма Голла и Воджа, относящаяся к  $25^\circ$ , в части, примыкающей к серной кислоте, лежит несколько ниже нашей изотермы  $20^\circ$ , пересекается с ней около 70 молекулярных процентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и на остальном протяжении лежит выше. Вероятно, это расхождение числовых данных вызвано тем, что Голл и Водж достигли исключительной степени чистоты уксусной кислоты и довели собственную ее электропроводность до минимального значения  $1,05 \cdot 10^{-8}$  (т. пл.  $16,65^\circ$ ); всю работу они произвели с уксусной кислотой с т. пл.  $16,63^\circ$  и электропроводностью  $3 \cdot 10^{-8}$ . Нам не удалось получить препарат с т. пл. выше  $16,6^\circ$ ; электропроводность нашего препарата  $K \leq 1 \cdot 10^{-7}$ ; мы сочли возможным удовлетвориться этим значением,

<sup>1</sup> Ж. О. Х. 2, 875, 1932: 4, 215, 1934,

так как и другие исследователи, в том числе Вальден,<sup>1</sup> пользовались препаратом, собственная электропроводность которого была не ниже полученной нами. Температурный коэффициент электропроводности нашей системы на всем протяжении исследованных концентраций положителен и характеризуется необыкновенно высокими абсолютными значениями. Между 23<sup>0</sup>/<sub>0</sub> и 34<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> величина температур-

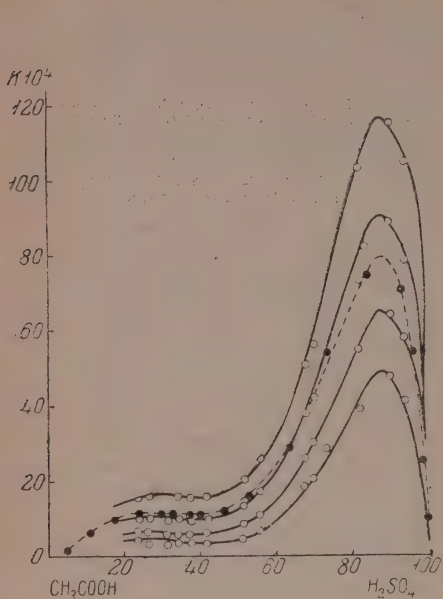


Рис. 1.

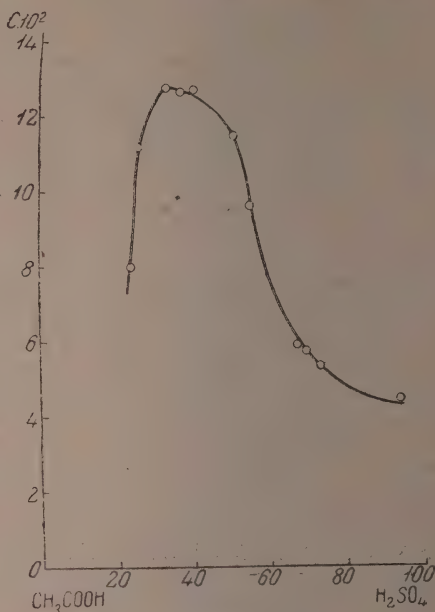


Рис. 2.

ного коэффициента очень быстро возрастает (с 8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> до 12,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), достигая максимального значения около 33<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (рис. 2), а затем с дальнейшим увеличением концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> температурный коэффициент уменьшается, принимая наименьшее значение (4,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) при самой высокой из измеренных концентраций H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (94<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). Температурный коэффициент собственной электропроводности H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, по измерениям одного из нас,<sup>2</sup> равен 0,0534.

ТАБЛИЦА 2

Молек. %	$d_0$	$d_{10}$	$d_{20}$	$d_{30}$
100	1,8513	1,8409	1,8305	1,8205
75,99	1,7340	1,7240	1,7170	1,7070
69,97	1,6985	1,6886	1,6800	1,6720
49,94	1,5555	1,5450	1,5367	1,5275
33,43	1,4090	1,3980	1,3880	1,3770
25,04	1,3370	1,3250	1,3104	1,3056
0	1,0697	1,0593	1,0491	1,0392

Для вычисления молекулярной электропроводности нами были произведены определения удельных весов растворов нескольких концентраций; результаты этих измерений приведены в таблице 2. По этим данным, при помощи интерполяции, были получены удельные веса для тех концентраций, к которым относятся наши измерения электропроводности.

<sup>1</sup> P. Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, 71, 1924.

<sup>2</sup> М. Усанович, Ж. О. Х. 4, 225, 1934.

Молекулярная электропроводность была рассчитана в двух предположениях: 1) электролит —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2) электролит —  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Результаты вычислений приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№	$\nu_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\nu_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	$\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}$
1	312,5	1,544	59,64	0,2948
2	271,2	1,0060	60,78	0,2253
3	217,0	0,7622	63,28	0,2223
4	203,1	0,6940	64,09	0,2190
5	179,3	0,5866	66,36	0,2171
6	158,9	0,5356	69,14	0,2330
7	121,4	0,5733	79,41	0,3750
8	111,1	0,7243	84,46	0,5506
9	85,94	1,591	117,60	2,436
10	77,60	2,178	131,50	3,692
11	67,60	2,679	188,00	7,451
12	6,1	2,8765	344,4	16,51
13	58,89	2,313	561,1	22,81

Зависимость молекулярной электропроводности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от разведения изображена на рис. 3. Кривая молекулярной электропроводности круто поднимается от собственной электропроводности  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , проходит через резкий максимум при разведении  $\sim 0,06$  л, падает до  $\mu = 0,5$  при  $V \sim 0,15$  и с дальнейшим разведением медленно возрастает. В общем кривая имеет типично аномальный ход.

Кривая для  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , как электролита, непрерывно возрастает, начиная

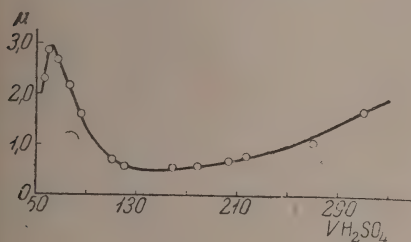


Рис. 3.

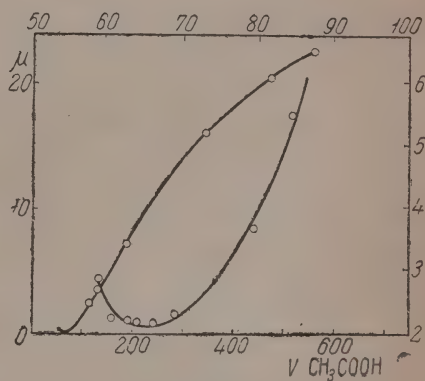


Рис. 4.

$V = 0,075$ , и имеет вид, приближающийся с нормальным. Однако в области еще меньших разведений и эта кривая аномальна, как это видно из рис. 4, на котором изображена вся кривая и отдельно левая ее часть в увеличенном масштабе.

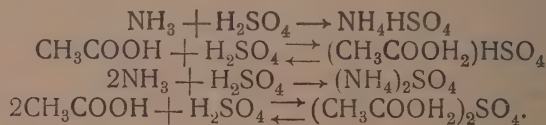
### Обсуждение результатов

Полученные нами кривые удельной электропроводности проходят, как и кривые Голла и Воджа, через размытый минимум, имеющий по видимому тенденцию при понижении температуры принять более резко выраженный характер и приблизиться к ординате, отвечающей 33 молекулярным процентам  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Минимум удельной электропроводности двойной системы служит вообще доказательством того, что электролитом является определенное соединение между компонентами; при этом минимум обозначается на кривых тем резче, чем менее подвержено это комплексное соединение тепловому распаду. Поэтому можно думать, что в нашей системе ход кривых удельной электропроводности также обусловлен образованием



соединения между компонентами, причем, по мере повышения температуры, равновесие между соединением и компонентами сдвигается в сторону уменьшения количества соединения. Кривая температурного коэффициента (рис. 2) дает вполне определенное подтверждение образования соединения между  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . При этом чрезвычайно интересным является то обстоятельство, что максимум температурного коэффициента не приходится на эквимолекулярное соотношение, а лежит около 33 молекулярных процентов. Следовательно, состав нашего соединения не  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , а  $2 \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Тем не менее наши данные говорят против существования соединения  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ; скорее, наоборот, мы можем в своих результатах найти некоторое подтверждение существования и этого соединения. Так, на кривой температурного коэффициента электропроводности мы на ряду с максимумом имеем несомненный перегиб, который приходится на концентрацию, близкую к 50 молекулярным процентам.

Таким образом, проводя подобно Гантцшу аналогию между  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , как слабым основанием, и  $\text{NH}_3$ , мы можем написать:



Существование „средней“ соли слабого основания и сильной кислоты представляется нам совершенно естественным; было бы, наоборот, удивительно, если бы такое слабое основание как  $\text{CH}_3\text{COOH}$  давало лишь кислый сульфат. Аналогичный случай мы имели в системе серная кислота — нитробензол.<sup>1</sup>

Полученные нами кривые молекулярной электропроводности также подтверждают, что зависимость электропроводности нашей системы от концентрации связана с образованием соединения между компонентами, а не зависит от разбавления электролита  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Как мы уже видели, кривая молекулярной электропроводности, рассчитанная в предположении, что  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — электролит нашей системы, является типичной аномальной кривой и очень похожа на кривую, которую Саханов<sup>2</sup> построил на основании своей теории аномальной диссоциации. Кривая, построенная в обратном предположении, т. е. в расчете на уксусную кислоту как на электролит, нормальна на всем своем протяжении, за исключением области наибольших изученных нами концентраций уксусной кислоты. При рассмотрении кривой (рис. 4) становится совершенно очевидным, что с дальнейшим уменьшением разведения молекулярная электропроводность должна еще возрасти с тем, чтобы в самом начале своем резко упасть до собственной электропроводности  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Таким образом полная, т. е. доведенная до 100%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кривая имеет приблизительно такой же ход, как кривая, изображенная на рис. 3 и следовательно также аномальна.

Из изложенного следует, что с толкованием кривой удельной электропроводности, которое пытаются дать Голл и Водж, никак нельзя согласиться. По мнению этих авторов ход кривой удельной электропроводности объясняется тем, что в одной части кривой мы имеем раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в другой части, наоборот, раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Не говоря уже о произвольности и априорной сомнительности такого толкования, мы а posteriori видим, что оно неудовлетворительно.

Минимум удельной электропроводности Голл и Водж объясняют тем, что в области концентрации, отвечающей этому минимуму, система обладает максимальным внутренним трением. Чтобы элиминировать этот фактор, мы интерполировали по нашим данным электропроводность при 15° и помножили полученные зна-

<sup>1</sup> См. предыдущую статью.

<sup>2</sup> А. Sachanow, Z. phys. Ch. 83, 129, 1913.

ения  $K$  на соответствующие величины внутреннего трения; последние были получены также путем интерполяции из данных Друккера и Касселя. Результаты этих вычислений приведены в таблице 4 и изображены на рис. 5. Из чертежа видно, что на „приведенной“ кривой минимум действительно отсутствует. Таким образом, минимум электропроводности может быть объяснен влиянием вязкости. Однако, это ни в какой мере не опровергает наших рассуждений, так как по ходу приведенной кривой видно, что пересчет ее на молекулярную электропроводность для  $H_2SO_4$ , как электролита, вновь приведет нас к типичной аномальной кривой; если же пересчитать на  $CH_3COOH$ , как на электролит, то окажется, что молекулярная электропроводность  $CH_3COOH$  в серной кислоте непре-

ТАБЛИЦА 4

Мол. % $H_2SO_4$	$K$	$\eta$	$K \cdot \eta$
28,78	0,008776	0,4000	0,003510
26,79	0,008719	0,5400	0,004708
32,28	0,008477	0,7800	0,006612
34,03	0,008453	0,8900	0,007523
37,69	0,008092	1,19000	0,009630
41,56	0,0083505	1,3200	0,01102
51,67	0,011001	1,3950	0,01534
55,41	0,014395	1,390	0,02001
67,85	0,031232	0,970	0,03029
69,94	0,03641	0,830	0,03022
81,97	0,06433	0,4550	0,02927
90,40	0,07696	0,3550	0,02732
94,16	0,06821	0,3200	0,021825
100	—	—	0,00690

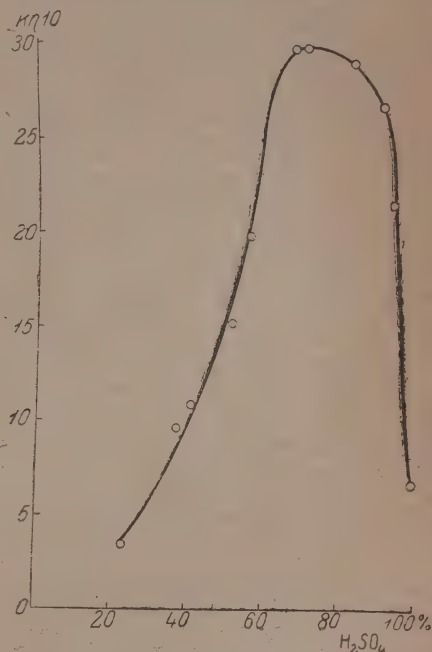


Рис. 5.

менно возрастает; ход кривой похож на нормальный, но внимательный анализ показывает, что мы здесь имеем дело со случаем скрытой аномалии, определение которой дано Сахановым.

Такое соотношение двух кривых, из которых одна по отношению к другой является „обращенной“, совершенно закономерно; один из нас<sup>1</sup> недавно показал в общем виде, что при „обращении“ кривых молекулярной электропроводности аномальная кривая не может превратиться в нормальную. Считая, по А. И. Рабиновичу,<sup>2</sup> что аномальные кривые получаются в том случае, если за электролит принимается не то вещество, которое в действительности распадается на ионы, мы должны еще раз прийти к заключению, что электропроводность нашей системы в основном обусловлена соединением между компонентами.

## Выводы

1. Изучена электропроводность системы  $H_2SO_4 - CH_3COOH$  при температурах 10°, 20° и 30°.
2. Зависимость температурного коэффициента электропроводности от концентрации показывает, что компоненты данной системы образуют соединение состава

<sup>1</sup> Печатается в Докл. Академии Наук.

<sup>2</sup> A. Rabinowitsch, Z. phys. Ch. 99, 434, 1921.

$2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , которое можно рассматривать как средний сульфат основан  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

3. Получено некоторое подтверждение существования соединения  $\text{CH}_3\text{COO}$   
 $\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

4. На данной системе еще раз показано, что изучение температурного коэфф  
циента электропроводности дает возможность установить состав электрол  
в растворе.

Поступило в Редакцию

20 августа 1934 г.

Отв. редакторы: А. Е. Фаворский и Д. И. Леценко.

Техн. редактор. А. В. Смирнов.

ОНТИ № 56. Индекс Т-Т-60. Тираж 2250 + 50 отд. отт. Сдано в набор 27/IV 1935 г. Подг  
сано в печ. 23/VI 1935 г. Формат бумаги  $72 \times 110$ . Авт. лист. 14,25. Бум. лист. 4 + 1 в  
Печатн. знаков в бум. листе 139 040. Заказ № 693. Ленгорлит № 16432. Выход в свет июль 1935

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10

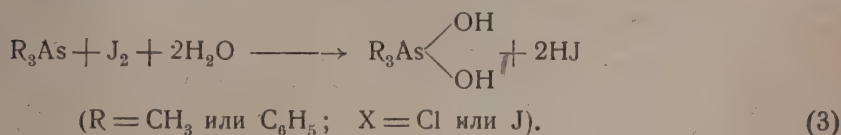
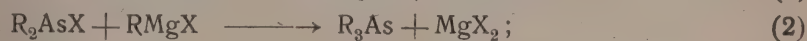
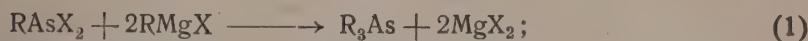


# ДИГИДРООКИСИ ТРЕТИЧНЫХ АРСИНОВ, АРСОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ И ИХ СОЛИ

Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, Д. А. Година

Настоящая работа предпринята с целью сравнить химические и физиологические свойства пятивалентных соединений мышьяка жирно-ароматического и гетероциклического рядов. Физиологические свойства исследовались В. М. Карасиком и М. М. Лихачевым в ВИЭМ'е. Первые работы этой серии показали, что как химические, так и физиологические свойства пятивалентных соединений мышьяка находятся в тесной зависимости от их строения и сравнительно мало зависят от органических радикалов (фенил или метил), связанных с атомом As. Резкое изменение свойств этих соединений наблюдается при переходе от производных типа метил-дифениларсина к производным типа 10-метил-9:10-дигидро-фенарсазина, как это будет видно из дальнейшего.

Дигидроокиси третичных арсинов получались при следующих реакциях:



Совершенно аналогично идет реакция для дигидрофенарсазинового ряда.

Таким образом были получены окиси и дигидроокиси триметиларсина,<sup>1</sup> диметилфениларсина,<sup>2</sup> метилдифениларсина и трифениларсина.<sup>3</sup>

Все дигидроокиси легко при высушивании в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> переходят в окиси, а триметил- и диметилфениларсины дают только соответствующие окиси, но не дигидроокиси.

Все эти соединения представляют собой твердые, бесцветные, кристаллические вещества. Они гигроскопичны, хорошо растворимы в воде и спирте, не растворимы в эфире и бензоле; с HNO<sub>3</sub> легко дают соответствующие однозамещенные соли, которые обладают ясно выраженным основным характером.

Соли получались согласно равенству (4)

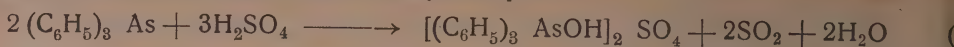


<sup>1</sup> Cahours, Ann. 112, 230 (1862).

<sup>2</sup> Steinkopf und Schwen, Ber. 54, 2795 (1921).

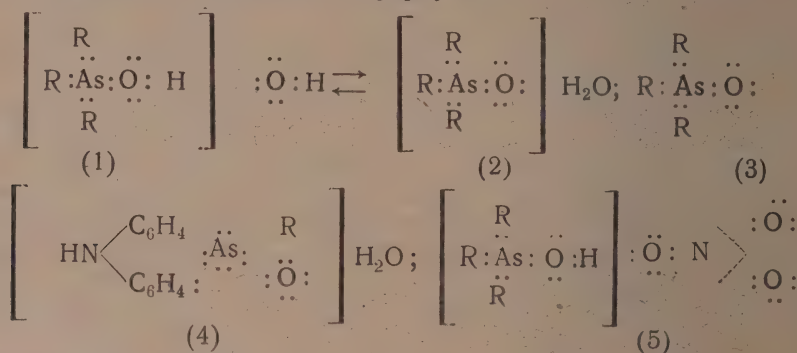
<sup>3</sup> La Coste und Michaelis, Ann. 201, 244 (1880); Michaelis, Ann. 321, 164 (1902).

Таким образом были выделены нитро-соли дигидроокисей триметиларсина, диметилфениларсина, метилдифениларсина и трифениларсина.<sup>4</sup> По реакции (5) была получена сульфосоль дигидроокиси трифениларсина:



Все упомянутые соли являются бесцветными, кристаллическими веществами, хорошо растворяются в воде и спирте, не растворимы в бензоле и эфире. Строение этих солей, очевидно, соответствует формуле (5):

В отличие от описанных производных жирно-ароматического ряда, окиси дигидроокиси 10 — R — 9:10-дигидрофенарсина мало или совсем не гигроскопичны и на много труднее растворимы в воде и спирте.<sup>5</sup>  $\text{CHNO}_3$  не дают солей, но очень легко нитруются в самых нежных условиях.<sup>6</sup> Это указывает на большую подвижность водорода в фенильных ядрах в этих производных дигидрофенарсина по сравнению с метилдифениларсином. Строение дигидроокисей, окисей и их солей может быть представлено следующими формулами:

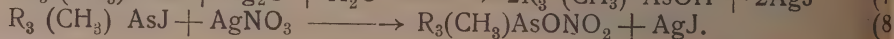
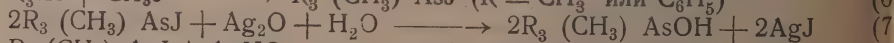


За правильность формулы (1) говорит, с одной стороны, способность дигидроокисей давать однозамещенные соли и трудность получения средних солей, а с другой стороны есть указания на неравноценность двух гидроксильных или двух атомов галоида в соответствующих дигалоидных производных третичных арсинов (реакция гидролиза).<sup>7</sup>

Легкость перехода дигидроокисей в окиси и плавная кривая их дегидратации указывает на вероятность формулы (2), где вода входит в виде гидратной, а не конституционной; возможно, что соединения (1) и (2) находятся в равновесии между собой. Формула (4) для гидроокисей дигидрофенарсина ряда основывается на легкости их дегидратации, неспособности к солеобразованию и относительно малой растворимости этих соединений в воде.

Дигидроокиси дигидрофенарсина ряда, как выяснено В. М. Карасиком и М. М. Лихачевым, являются более сильным ядом, чем дигидроокиси жирно-ароматических арсинов.

Арсениевые основания и их соли получались при следующих реакциях:



Аналогично идет реакция для арсинов гетероциклического ряда. Таким образом были получены следующие арсениевые соединения: гидроокись<sup>8</sup> тетраметиларсония (в чистом виде выделить не удалось), его иодур<sup>9</sup> и нитро-соль; гидро-

<sup>4</sup> La Coste und Michaelis, Ann. 201, 244; Michaelis, Ann. 321, 164 (1902).

<sup>5</sup> Разуваев и Малиновский, Ж. Р. Ф.-Х. О. 62, 2173 (1930).

<sup>6</sup> Разуваев и Малиновский, Ж. Пр. Х. 6, 669 (1930).

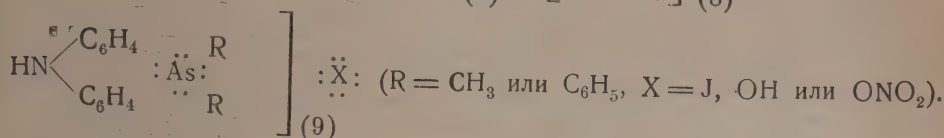
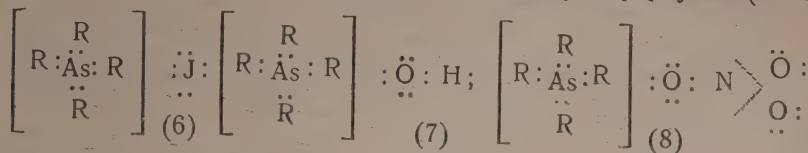
<sup>7</sup> Michaelis, Ann. 321, 162 (1902); Steinkopf und Schwen, loc. cit.

<sup>8</sup> Cahours und Riche, Ann. 92, 361 (1854).

<sup>9</sup> Cahours, loc. cit.; Cahours und Riche, Ann. 122, 192 (1862).

окись триметилфениларсония, его иодюр<sup>10</sup> и нитросоль; гидроокись<sup>11</sup> диметилфениларсония, его иодюр<sup>11</sup> и нитросоль; гидроокись<sup>12</sup> метилтрифениларсония, его иодюр<sup>12</sup> и нитросоль; гидроокись диметилдигидрофенарсазина (в чистом виде выделить не удалось), его иодюр и нитросоль. Соответствующие производные были получены ранее для 10-метил- и 10-фенил-9:10-дигидрофенарсазина.<sup>13</sup>

Строение этих соединений, очевидно, соответствует формулам (6—9):



За правильность такой формулировки говорит большая степень диссоциации этих арсониевых производных и легкость солеобразования. Кроме того, работа по получению пентаалкил соединений мышьяка,<sup>14</sup> окончившаяся неудачей, указывает на резкое отличие пятой валентности As от остальных четырех.

Гидроокиси представляют собой бесцветные, твердые вещества с неясно выраженной кристаллической структурой; очень гигроскопичны, прекрасно растворяются в воде и спирте, нерастворимы в бензоле и эфире; водные растворы их оказывают сильно щелочную реакцию; температура плавления не резкая. Нитро- соли их кристаллические, бесцветные соединения, хорошо растворяются в воде и спирте; водные растворы нейтральны. Иодюры представляют собой бесцветные, кристаллические вещества (при действии света несколько разлагаются и желтеют), растворимы в спирте и т. п. Иодюры дигидрофенарсазинового ряда в воде не растворяются, а растворимость в воде других иодюров уменьшается с увеличением числа метильных групп в молекуле. Введение водных растворов арсониевых соединений под кожу белым мышам и лягушкам показало, что производные дигидрофенарсазинового ряда являются более сильными ядами, чем аналогичные производные жирно-ароматического ряда, что, очевидно, объясняется влиянием NH-группы, присутствующей у первых.<sup>15</sup>

Таким же влиянием NH-группы, возможно, объясняется и чрезвычайная легкость нитрования гидроокисей дигидрофенарсазиновых производных,<sup>16</sup> чем они сильно отличаются от соединений типа диметилдифениларсония.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все описанные производные получались по следующей схеме: синтезировался исходный арсин —  $R_3As$ , который далее окисляется иодом в спиртово-водной среде пятивалентное дигидрокси-производное —  $R_3As(OH)_2$ , дающее при нагревании  $HNO_3$  соответствующую однозамещенную нитросоль —  $R_3As \begin{array}{l} OH \\ ONO_2 \end{array}$ . Для получения арсониевых соединений исходный арсин обрабатывался на холоду иодистым

<sup>10</sup> Bertheim, Ber. 47, 273 (1914); Burrows and Turner, J. Chem. Soc. 117, 1378.

<sup>11</sup> Michaelis und Link, Ann. 207, 205 (1884).

<sup>12</sup> Michaelis, Ann. 321, 162 (1902).

<sup>13</sup> Разуваев и Малиновский, Ж. О. Х. 5, 570 (1935).

<sup>14</sup> Friedrich and Marvel, J. Am. Chem. Soc. 52, 376 (1930).

<sup>15</sup> Карасик и Лихачев, Доклады А. Н.

<sup>16</sup> Разуваев, Малиновский и Аркина, Ж. О. Х.; Разуваев и Малиновский, Ж. О. Х.



метилом. Получавшийся при этом иодюр,  $R_3(CH_3)AsJ$ , растворялся в воде и при нагревании обрабатывался или свежее-осажденной окисью серебра, или раствором азотнокислого серебра. В первом случае продуктом было арсониевое основание, а во втором—его нитросоль. Выделяющееся иодистое серебро отфильтровывалось, раствор продукта тщательно освобождался от остатков серебра и выпаривался до очень небольшого ( $2-3 \text{ см}^3$ ) объема. Получавшийся продукт высушивался в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$  до постоянного веса и анализировался. Аналогично производилось выделение дигидроокисей и их нитросолей, растворы которых освобождались от  $HJ$  с помощью окиси серебра или азотнокислого серебра.

Все эти реакции протекают количественно (за исключением синтеза третичных арсинов). Выход чистых продуктов достигал  $70-80\%$ .

### А) Производные триметиларсина

Триметиларсин получался из магнийиодметила и метилдидиодарсина в токе водорода. В виду нестойкости полученный арсин не выделялся, а эфирный раствор его после реакции Гриньяра отгонялся в токе  $CO_2$  в приемник с заранее приготовленным реагентом для связывания арсина.

#### 1. Получение $(CH_3)_3 As (OH)_2 \longrightarrow (CH_3)_3 AsO$

Эфирный раствор арсина перегонялся в охлаждающийся льдом приемник с раствором брома. Далее эфирный слой с избыточным бромом отделялся от твердого остатка, который при разложении водой давал масло. Выделившееся масло растворялось при обработке поташом. Раствор выпаривался на водяной бане для удаления брома. Неорганические соли удалялись путем выпаривания почти досуха и обработкой остатка абсолютным спиртом.

Дигидроокись выделить не удалось, так как она легко переходит в окись.

#### 2. Получение $(CH_3)_3 As \begin{cases} OH \\ ONO_2 \end{cases}$

Эфирный раствор триметиларсина обрабатывался избытком азотной кислоты на водяной бане в течение испарения эфира. Выделился твердый осадок. При перекристаллизации из воды выделены чистые кристаллы нитросоли с т. пл.  $127^\circ$ . Хорошо растворима в воде и спирте.

Анализ на As: Нав: 0,1106 г. J 0,1 н. 11,31  $\text{см}^3$ .

Найдено  $\%$ : As—38,33. Вычислено  $\%$ : As—37,67.

#### 3. Получение $(CH_3)_4 AsJ$

Эфирный раствор арсина перегоняется в токе  $CO_2$  в приемник с иодистым метилом. Вскоре выпал осадок иодюра. Перекристаллизован из спирта. Кристаллы с т. пл.  $328^\circ$ , хорошо растворим в воде.

#### 4. Получение $(CH_3)_4 As ONO_2$

Иодюр растворялся в воде, и добавлялось эквивалентное количество раствора  $AgNO_3$ . Выпариванием и отфильтровыванием осадка был получен раствор, не содержащий иода и серебра. Остаток хорошо растворялся в воде и спирте. Чистый продукт был выделен эфиром из спиртового раствора. Представляет собой кристаллические елочки с т. пл.  $268-270^\circ$ .

Анализ на As: Нав.: 0,2711 г. J 0,1 н. 27,35  $\text{см}^3$ .

Найдено  $\%$ : As—37,82. Вычислено  $\%$ : As—38,03.

5. Получение  $(\text{CH}_3)_4 \text{As OH}$ 

Раствор иодюра был обработан избытком  $\text{Ag}_2\text{O}$ , прогреет на водяной бане, отфильтрован и выпарен; после повторного растворения и выпаривания выделился осадок полукристаллического вида. Очень жадно поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха. Выделить в чистом виде не удалось.

## Б) Производные диметилфениларсина

Исходный арсин— $\text{C}_6\text{H}_5 (\text{CH}_3)_2 \text{As}$  получался по реакции Гриньяра из фенил-дихлорарсина и магнийиодметила. Выход 60%.

1. Получение  $(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_5 \text{As} (\text{OH})_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_5 \text{AsO}$ 

Продукт получен путем окисления арсина иодом. Очень гигроскопичен. Т. пл. 157—161°. При высушивании в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  переходит в окись.

Анализ на As: Нав.: 0,2060 г. J 0,1 н.—20,68 см<sup>3</sup>.  
Найдено %: As 37,63. Вычислено %: As 37,85.

2. Получение  $(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_5 \text{As ONO}_2$ .

Третичный арсин окислялся иодом, далее к полученному раствору добавлялось азотнокислое серебро для удаления HJ. После обычной обработки выделен кристаллический продукт (ромбические кристаллы) с т. пл. 149—150°.

Анализ на As: Нав.: 0,2870 г. J 0,1 н.—21,89 см<sup>3</sup>.  
Найдено %: As 28,52. Вычислено %: As 28,71.

3. Получение  $(\text{CH}_3)_3 \text{C}_6\text{H}_5 \text{AsOH}$ 

Выделена обычным путем при действии на раствор иодюра свежее-осажденной окиси серебра. Плавится не резко при 106—116°. Очень гигроскопична.

Анализ на As: Нав.: 0,2056 г. J 0,1 н.—19,41 см<sup>3</sup>.  
Найдено %: As 35,38. Вычислено %: As 35,02.

4. Получение  $(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_5 \text{As ONO}_2$ 

Получена из иодюра при действии азотно-кислого серебра. Бесцветное кристаллическое вещество. Т. пл. 195—196°.

Анализ на As: Нав.: 0,2933 г. J 0,1 н.—22,78 см<sup>3</sup>.  
Найдено %: As 29,11. Вычислено %: As 28,83.

## В) Производные метилдифениларсина

Арсин получался из магнийиодфенила и метилдидиодарсина по реакции Гриньяра. Представляет собой маслянистую жидкость.

1. Получение  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{CH}_3 \text{As} (\text{OH})_2$ .

Арсин окислялся иодом. Образовавшаяся HJ удалялась окисью серебра. Остаток после выпаривания раствора сушился в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Представляет собой бесцветное вещество с слабо-выраженной кристаллической структурой. Очень гигроскопична.

Анализ на As: Нав.: 0,2368 г. J 0,1 н.—17,28 см<sup>3</sup>.  
Найдено %: As 27,29. Вычислено %: As 26,96.

## 2. Получение $(C_6H_5)_2 CH_3As \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow ONO_2 \end{matrix}$

Получена обычным методом с добавлением небольшого количества  $HNO_3$ . Выделена эфиром из спиртового раствора в виде кристаллов с т. пл.  $106-107^\circ$ .

Анализ на As: Нав.: 0,1799 г. J 0,1 н. 11,33 см<sup>3</sup>.

Найдено % As: 23,60. Вычислено % As: 23,20.

## 3 и 4. Получение $(C_6H_5)_2 (CH_3)_2 AsJ$ и $(C_6H_5)_2 (CH_3)_2 AsOH$

Иодюр и гидроокись диметилдифениларсония были ранее описаны в литературе. Нами лишь были выделены в чистом виде. Иодюр с т. пл.  $211-213^\circ$ . Моногидроокись плавится не резко при  $120-135^\circ$ . Очень гигроскопична. Приводим ее анализ на мышьяк:

Нав.: 0,2475 г. J 0,1 н. 17,71 см<sup>3</sup>.

Найдено % As: 26,76. Вычислено % As: 27,15.

## 5. Получение $(C_6H_5)_2 (CH_3)_2 As ONO_2$

Нитросоль получена и выделена обычным путем. Представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл.  $149-151^\circ$ .

Анализ на As: Нав.: 0,1988 г. J 0,1 н. 12,57 см<sup>3</sup>.

Найдено % As: 23,70. Вычислено % As: 23,34.

## Г) Производные трифениларсина

Трифениларсин синтезировался не из  $AsCl_3$ , а из дифенилхлорарсина и магнийбромфенила, что давало почти количественный выход и очень чистый продукт. Трифениларсин окислялся иодом в обычных условиях, и выделялась его дигидроокись с т. пл.  $115-116^\circ$ . При обработке дигидроокиси азотной кислотой получена однозамещенная нитросоль с т. пл.  $165^\circ$ . Путем присоединения иодистого метила к трифениларсину был получен иодюр (т. пл.  $176^\circ$ ), из которого при обменной реакции с окисью серебра выделена гидроокись метилтрифениларсония с т. пл.  $124-126^\circ$ .

Все эти производные трифениларсина были уже описаны раньше.

Кроме этих соединений нами были получены две новые соли гидроокисей трифениларсина.

## 1. Получение $(C_6H_5)_3 CH_3As ONO_2$

Получена из иодюра при реакции обмена с  $AgNO_3$ . Представляет собой кристаллическое вещество, очень легко растворимое в воде и спирте; из последнего выделяется эфиром в виде мелких кристаллов. Т. пл. (не резкая) около  $100^\circ$ .

Анализ на As: Нав.: 0,1172 г. J 0,01 н. 59,44 см<sup>3</sup>.

Найдено % As: 19,02. Вычислено % As: 19,57.

## 2. Получение $(C_6H_5)_3 AsOH_2SO_4$

Получена при растирании трифениларсина с концентрированной серной кислотой, которая прибавлялась по каплям. Реакция с выделением  $SO_2$  наступала мгновенно. Продукт далее разбавлялся водой и перекристаллизовывался из воды. Иглы с т. пл.  $195^\circ$ .

Анализ на As: Нав.: 0,1256 г. J 0,01 н. 68,14 см<sup>3</sup>.

Найдено % As: 20,33. Вычислено % As: 20,21.



## Д) Производные метилдициклогексиларсина

Арсин получался по реакции Гриньяра из хлорциклогексана и метилдидарсина по следующему рецепту: 2,2 г магния, 12 г  $C_6H_{11}Cl$  и 17 г  $CH_3AsJ_2$ . Реакция протекает хорошо. Метилдидарсин прибавлялся к реагенту Гриньяра до неисчерпавшего желтого окрашивания. Через некоторое время реакционная смесь была разложена раствором  $NH_4Cl$  и  $NH_3$ . Эфирный раствор был высушен, и эфир отогнан. Остаток перегнан под вакуумом. Главная фракция перегонялась при 20 мм при 170°. Выход 60—70%. Бесцветное масло с неприятным запахом.

1. Получение  $(C_6H_{11})_2 (CH_3)_2 AsJ$ .

Получена при взаимодействии арсина с иодистым метилом. Реакция идет бурно сильным разогреванием. Образовавшаяся кристаллическая масса перекристаллизовывалась из воды. Белые иглы с т. пл. 186—187°.

2. Получение  $(C_6H_{11})_2 (CH_3)_2 AsOH$ 

Из иодюра при взаимодействии с окисью серебра был получен раствор дигидроокиси. Выделить гидроокись в чистом виде не удалось.

3. Получение  $(C_6H_{11})_2 (CH_3)_2 AsONO_2$ 

Получена обычным способом. Бесцветные кристаллы с т. пл. 147°. Негигроscopicна, хорошо растворима в воде и спирте.

Анализ на As: Нав.: 0,1020 г. J 0,1 н.— 16,48 см<sup>3</sup>.

Найдено %: As 22,30. Вычислено %: As 22,51.

## Выводы

1. Синтезирован ряд новых дигидроокисей третичных арсинов, арсониевых оснований и их солей. Выделены в чистом виде некоторые известные ранее, но не выделявшиеся соединения.

2. Произведено сравнение свойств моно- и дигидроокисей жирно-ароматического ряда с соответствующими производными дигидрофенарсазина.

3. Предложены структурные формулы, лучше оттеняющие свойства дигидроокисей третичных арсинов, и подтверждены ранее выдвинутые формулы для арсониевых соединений.

Поступило в редакцию  
31 августа 1934 г.

## К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОГО МЕТОДА КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

## Сообщение III

С. И. Дьячковский

Государственный университет гор. Горького. Лаборатория коллоидной химии

Предлагаемый метод является применением методов коллоидно-химического анализа к проблемам аналитической химии.

Коллоидники занимались исследованием электролиза в различных средах, чтобы выяснить, как ведет себя и сама среда, например желатина и электролиты в электрическом поле.

Так, движение ионов под действием постоянного тока (15 V) в студнях желатины изучали Гаппель, Лизеганг и Мастбаум,<sup>1</sup> поведение ионов на пергаментной бумаге изучал Эттиш, но применить эти методы к целям аналитической химии исследователи не пытались.

В 1930 г. я применил<sup>2</sup> этот метод электролиза на фильтровальной бумаге для кислот, но затем оказалось вполне возможным разработать этот метод и для анализа металлов.<sup>3</sup>

Этот метод принципиально отличен от метода, разрабатываемого в последнее время Шлейхером,<sup>4</sup> последний также применяет для целей качественного анализа электролиз, но электролиз растворов и продукты электролиза исследует спектрографически.

Сущность нашего метода заключается в том, что если каплю смеси неизвестных веществ, находящихся в водном растворе, мы нанесем на середину смоченной дистиллированной водой фильтровальной бумаги, к краям которой приложим электроды — алюминиевые пластинки, то при включении постоянного тока ионы исследуемых веществ начнут двигаться к своим полюсам: анион → к аноду, металл → к катоду (схема прибора уже описана нами в первом сообщении.)<sup>5</sup>

В своем первом сообщении мы разобрали несколько случаев анализа смеси кислот; нами были исследованы анионы,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{PO}_4'''$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ ,  $\text{CNS}'$ , J, Br', Cl'.

В случае анализа двух кислот — мышьяковой и фосфорной — мы имеем пример наиболее наглядного преимущества этого метода. В обычном систематическом ходе анализа мышьяковая кислота, как известно, удаляется из раствора сероводородом, а затем исследуется в подгруппе желтого многосернистого аммония; фосфат-ион обнаруживается при анализе элементов III группы, но прежде чем открывать этот ион, необходимо полностью удалить сероводород, иначе последний восстановит молибденовую кислоту (реактив на  $\text{PO}_4'''$ ) до молибденовой сини.

<sup>1</sup> P. Happel, R. Ed. Liesegang u. O. Mastbaum, Koll. Zeit. 48, 252, 1929.

<sup>2</sup> С. Дьячковский и Т. И. Исаенко, Ж. О. Х. I, 81, 1931.

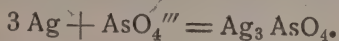
<sup>3</sup> С. Дьячковский с сотрудниками, Ж. О. Х. III, 4, 478, 1933.

<sup>4</sup> A. Schleicher, Z. Elektroch. 39, № 1, 2—6, 1933.

<sup>5</sup> Loco cit.

При электролизе на фильтровальной бумаге обнаруживание этих кислот потребовало только три минуты. На смоченную дистиллированной водой фильтровальную бумажку, помещенную между электродами, нанесена капля смеси  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ближе к катоду, на анодном конце положен кристаллик  $\text{AgNO}_3$  и включен ток от сети постоянного тока в 120 V.

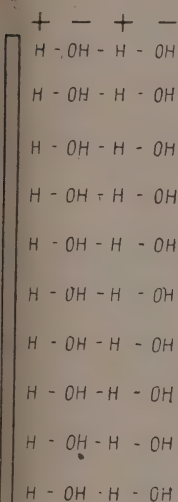
Первым к кристаллику подошел ион арсената, пространство вблизи кристаллика окрасилось в красно-бурый шоколадный цвет благодаря прошедшей реакции



Затем, как бы перевалив через осадок мышьяковокислого серебра, к кристаллику подошел ион  $\text{PO}_4'''$ , и позади красно-бурого осадка ближе к аноду появился отчетливо видимый желтый осадок  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

Разбавление 1:10 000.

Но вместе с тем этот метод требует очень многого от химика. Как я уже отметил во втором своем сообщении,<sup>1</sup> здесь для каждого иона, „идущего“ к своему



электроду, необходимо подобрать строго достоверную, цветную, характерную и достаточно чувствительную капельную реакцию.

Нами исследовано поведение ионов щелочных металлов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  в электрическом поле.<sup>2</sup> Для последнего мы обнаружили неидентичность иона соли и гидроокиси. Последнее обстоятельство имеет большой теоретический интерес.

Лизеганг,<sup>3</sup> исследуя электролиз в студнях желатины, ставит вопрос: после того как анион и катион начали двигаться к своим электродам, то какой партнер сопровождает их на пути? Так как эти авторы исследовали движение ионов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Cl}^-$  в желатине, то они считали, что хлорион дает с желатиной хлорид, а кальций образует желатинат; таким образом желатина явля-

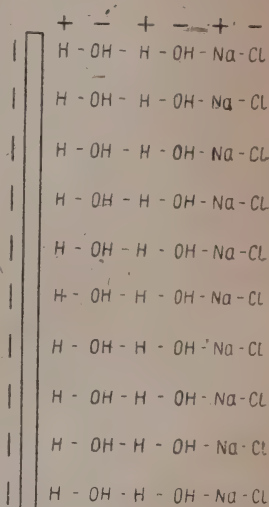


Рис. 1.

Рис. 2.

ется не только субстратом, но и амфолитом; отсюда они видели в желатине искомого партнера.

Нам думается, что искание партнеров в среде, лишенной реагирующих веществ, как например в нашем случае, лишено основания, ибо нам известно, что если соприкасаются друг с другом две жидкости с различными диэлектрическими постоянными, то жидкость с меньшей величиной ДК будет заряжена по отношению другой жидкости отрицательно. Поэтому и фильтровальная бумага по отношению к воде заряжена отрицательно; молекулы воды еще до включения тока будут ориентированы, своими положительными полюсами диполи воды повернутся сторону бумаги (рис. 1).

При включении тока ионы будут двигаться в два слоя: нижний слой, ионы  $\text{H}^+$  будут двигаться к катоду, а поверхностный слой будет состоять издвигающихся гидроксильных ионов. При внесении исследуемого вещества в пространство между электродами до включения тока в случае гетерополярной молекулы мы будем иметь первый момент моментальную ориентацию очевидно во втором слое.

<sup>1</sup> С. Дьячковский с сотрудниками, Ж. О. Х. III, в. 4, 478, 1933.

<sup>2</sup> Ibid.

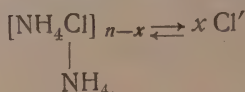
<sup>3</sup> Loco cit.



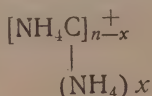
И если силы электростатического притяжения будут преодолены включением электрического поля, мы оторвем анион, и последний начнет двигаться к своему полюсу; при этом, как мы уже показали, скорость пробега иона будет пропорциональна напряжению и силе тока.

Иначе в данном случае будет двигаться катион; он будет подвергаться двойному задерживающему воздействию ионов  $\text{Cl}'$  и  $\text{OH}'$ . Таким образом следует очевидно считать, что катион пойдет к катоду в окружении ионного Дебаевского облака, но в случае простого диполя, как например  $\text{NaCl}$ , катион дойдет до катода один, ибо напряжения поля достаточно для отрыва этого облака. Но если мы возьмем такую гетерополярную молекулу, которая сложена комплексно, то здесь на силы электростатического притяжения накладываются силы химического сродства, и картина движения катиона представится несколько иной.

В случае  $\text{NH}_4\text{Cl}$  мы имеем такую молекулу, способную комплексоваться, и, как мы показали в предыдущей работе, весь хлор электрическим током наложенного поля не будет оторван, а к аноду уйдет какая-то небольшая часть ионов  $\text{Cl}'$ :



И поэтому к катоду будет двигаться комплексный ион



Почему на катоде мы обнаруживаем не  $\text{NH}_3$ , а  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? Что в электрическом поле движение катиона будет замедляться анионным облаком, нам представляется возможным подтвердить и экспериментально, исследуя скорость движения ионов в электрическом поле по фильтровальной бумаге, желатине и агар-агару.

Эти эксперименты поставлены сейчас в лаборатории автора и будут предметом нашего будущего сообщения.

Поступило в Редакцию  
7 сентября 1934 г.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ<sup>1</sup>

## Сообщение II

С. И. Дьячковский и В. А. Ливанская

Лаборатория коллоидной химии Горьковского Госуд. университета

В первом нашем сообщении<sup>1</sup> мы показали, что белковые вещества, например альбумин, желатина и др., при эмульгировании с эфиром, а потом с бензолом, переходят к последним не индифферентно. Оказалось, что, эмульгируя эфир альбумином, мы получали так называемый этерогель, состоящий в большей части из эфира (99,7%) и небольшой части какого-то продукта, извлеченного из альбумина (0,3%). Мы исходили из того, что коллоидный раствор белкового вещества рассматривали как сложную систему, состоящую из компонентов: мицелла  $\rightleftharpoons$  комплекс  $\rightleftharpoons$  полимер  $\rightleftharpoons$  молекула  $\rightleftharpoons$  ион. Поэтому в растворе мы будем иметь: мицеллярную, комплексную, полимерную и молекулярную фракции в равновесии с полностью диссоциированной частью. При этом необходимо иметь в виду, что и мицеллярная фракция по существу не однородна: она полидисперсна, и эта полидисперсная система в свою очередь состоит из  $n$ -го числа компонентов, находящихся в равновесии между собою.

Разделение на компоненты этой системы, например при помощи электролиза, в конечном счете нам даст представление об ионной части системы, гидролиз белковых веществ с серной кислотой производит глубочайшие химические процессы всей системы, ибо мы знаем, как энергично действует серная кислота вообще на органические соединения, отнимая у них воду.

Точно также метод гидролиза Фодора<sup>2</sup> с безводным глицерином представляет собой глубоко идущий химический процесс; сюда также относится и гидролитическое расщепление белков при помощи угольной кислоты в автоклаве под давлением. Представление о химической природе поверхностных слоев системы, особенно мицеллярной части, мы получим, только найдя соответствующие вещества, которые адсорбируются на поверхности мицеллы.

При этом на границе раздела очевидно должны будут действовать и силы гидратации.

Основной причиной, вызывающей образование этой сложной равновесной системы, является растворитель, например вода.

Процессу растворения белкового вещества, как и образованию золя методом диспергизации всегда предшествует гидратация. Мы это доказали на зольях молибденовой и вольфрамовой кислоты,<sup>3</sup> позднее Талмуд<sup>4</sup> также пришел к выводу, что процессу растворения предшествует гидратация; при этом молекулы сложных вы-

<sup>1</sup> С. И. Дьячковский и В. А. Ливанская, *Koll. Z.* **67**, 1, 41, 1934. Дотошно на заседании Хим. Общ-ва 1934 г. им. Менделеева в г. Горьком 21 апреля 1934 г.

<sup>2</sup> Fodor, *Koll. Z.* **58**, 2, 203—204.

<sup>3</sup> С. И. Дьячковский, *Ж. Р. Х. О.* **61**, 3, 430, 1929.

<sup>4</sup> Талмуд и Суховольская, *Ж. Ф. Х. II*, 6, 1, 1—31, 1931.

сокополимерных веществ поляризуются на поверхности, и полярная часть молекул подвергается гидратации; неполярные части молекулы могут переплетаться между собой, образуя внутреннюю часть мицеллы.

Если раствор белка соприкасается с воздухом, то на поверхности водного раствора золя образуется мономолекулярный слой, ориентированный таким образом, что полярные части обращены к воде, неполярные — к воздуху.

Образование таких пленок на границах раздела в отношении белков было исследовано Рамсденом;<sup>1</sup> в последнее время к этому вопросу вернулся Герчик<sup>2</sup>, дающий определенные диапазоны для концентраций, при которых образуется этот мономолекулярный слой.

Лэнгмюир<sup>3</sup> и Гаркинс<sup>4</sup> доказали, что молекулы в поверхностном слое ориентированы так, что при соприкосновении двух жидкостей их однородные части обращаются друг к другу, точнее — молекулы будут обращены своими полярными или активными концами к активной жидкости, а менее полярные концы — к менее активной жидкости. На сколько прочны эти силы, поворачивающие молекулы лицом друг к другу?

В своих более ранних работах<sup>5</sup> мы нашли, что при эмульгировании например бензол-раствором альбумина у нас в бензогель входит такая фракция белка, удаление которой делает белковую мицеллу неустойчивой — гидрофобной.

В настоящей работе мы подробнее исследовали это явление сперва на эфире, а затем на бензоле. Рядом авторов уже давно были даны попытки объяснить процесс эмульгирования, в особенности выяснить причины образования эмульсии.

Так Фишер и Гукер<sup>6</sup> считают, что эмульсии дают те вещества, которые образуют непрерывной фазой, например, водой, гидратные соединения; поэтому белковые вещества будут хорошими эмульгаторами, так как они дают коллоидные гидратированные соединения.

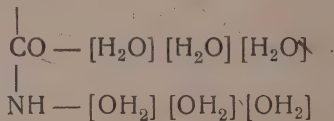
С другой стороны Бриггс и Шмидт<sup>7</sup> считают, что основным фактором в образовании эмульсии является образование эластичной твердой адсорбированной пленки. Кларк и Манн<sup>8</sup> с растворами яичного альбумина также показали на решающую роль оболочки.

Рун и Эспер<sup>9</sup> утверждают, что «растирание диспергирует внутреннюю фазу, и полученные капельки сразу же обволакиваются гидратированным коллоидом; это обволакивание есть „sine qua non эмульгирования“».

Широкое исследование адсорбции желатины на поверхности раздела бензол — вода провел Нугент.<sup>10</sup> Он показал, что после того как получилась эмульсия, идет дальнейшая адсорбция желатины на поверхности раздела бензол — вода, почему с возрастом устойчивость эмульсии повышается, последнее в наших опытах не подтверждается, ибо мы всегда наблюдали с течением времени так называемый «синерезис», например полученная полутвердая эмульсия эфира с альбумином — этерогель, а также и эмульсия бензола с желатиной — бензогель — с течением времени выделяли внутреннюю фазу, и на поверхности эмульсии отставался чистый слой эфира или бензола.

Нашей задачей было выделить те компоненты, которые адсорбируются на поверхности раздела золь — эфир, золь — бензол.

Как мы уже отметили: мицелла любого белкового вещества в коллоидном растворе будет гидратирована в той или иной степени. Де-Баер и Дуниель<sup>11</sup> полагают, что около пептоидной связи происходит следующая ориентация воды:



<sup>1</sup> Ramsden. Proc. Roy. Soc. (A) 72, 156, 1903. Z. Phys. Ch. 47, 336, 1904.

<sup>2</sup> Hercik, Koll. Z. 56, 1, 1931.

<sup>3</sup> Langmuir, J. Amer. Soc. 39, 1848, 1917.

<sup>4</sup> Harkings, J. Amer. Soc. 39, 354, 544, 1917.

<sup>5</sup> С. И. Дьячковский, Ж. Р. Х. О. 67, 964, 1931; Ж. О. Х. 17, 964, 1931; Koll. Z. 59, 76, 1932.

<sup>6</sup> Fischer and Huker, Fats and Fatty Degeneration. 35, 1917, London.

<sup>7</sup> Briggs and Schmidt, J. Phys. Chem. 19, 496, 1915.

<sup>8</sup> Klark and Mann, J. Biol. Chem. 52, 157—182, 1922.

<sup>9</sup> Ruhn and Esper, J. Ind. Eng. Chem. 9, 156, 61, 1917.

<sup>10</sup> Nugent, Trans. Farad. Soc. 17, 703—707, 1902.

<sup>11</sup> Pauli und Valko, Kolloidchemie der Eiweiss-Körper, 169, 1933, Leipzig.



Мы доказали, что гидратация лиофильных золей<sup>1</sup> является одним из факторов стабилизации их, и в самом деле еще Шееле заметил, что разбавленный водой яичный альбумин не свертывался от нагревания.

Поэтому мы полагаем, что при эмульгировании например эфира раствором яичного альбумина гидратированная часть мицел будет обращена к воде, не гидратированная — к эфиру или бензолу, отсюда следует ожидать, что эфир будет внутренней фазой эмульсии, а непрерывной — раствор белка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В своих опытах мы исходили из сухого альбумина. Альбумин подвергался тщательному экстрагированию эфиром в аппарате Сокслета, затем были приготовлены водные растворы альбумина различных концентраций и при тщательном встряхивании с эфиром (продолжительность встряхивания всегда одинакова: 1,5 минуты) получились соответствующие эмульсии. В первую очередь определялась та концентрация, которая давала наибольший объем эмульсии.

Так как во всех случаях полученная эмульсия имела довольно плотную эластичную гелеобразную консистенцию, мы ее называли для краткости *этерогелем*.

Растворы смешивались с сухим химически чистым эфиром: брались 100 объемных частей золя и 50 частей эфира. Объем полученного этерогеля измерялся по высоте занимаемого им цилиндра. Данные опыта приведены в таблице 1 и рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

$T = 18^{\circ} \text{C}$

№	Концентр. альбумина в %	Объем этерогеля в см <sup>3</sup>
1	0,9	20
2	0,7	20,5
3	0,5	21,0
4	0,3	20,0
5	0,2	19,0
6	0,1	19,0

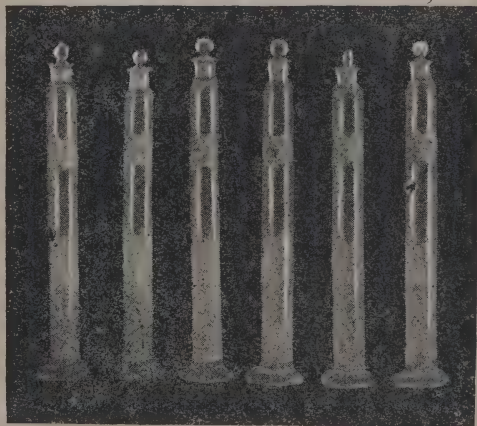


Рис. 1.

Определение фаз эмульсии было сделано при помощи краски судан I, которая растворяется только в эфире. Микрофотография (рис. 2) полученной окрашенной эмульсии и ее внешний вид (рис. 3) указывают, что непрерывной фазой является раствор золя, а внутренней — эфир, т. е. имеется эмульсия типа эфир — золь.

Вес сухого вещества в этерогеле, т. е. количество извлеченного эфиром компонента — обратно пропорционально концентрации. Если мы обозначим вес сухого вещества в оставшемся объеме золя после эмульгирования —  $C_1$ , а вес сухого вещества этерогеля через  $C_2$ , то отношения будут следующие:

$$\text{Для } 1\% \text{ раствора золя: } \frac{C}{C} = 6,5;$$

<sup>1</sup> С. Дьячковский, Ж. Р. Х. О. 61, 3, 423—440, 1923; Ж. Р. Х. О. 62, 6, 1285, 1930.

Для 0,5% раствора золь:  $\frac{C}{C} = 6,0$ ;

„ 0,3% „ „ „  $\frac{C}{C} = 5,4$ .

Мы видим и здесь те же отношения, какие мы имели в своих первых опытах,<sup>1</sup> описанных в нашем первом сообщении.

Чтобы решить вопрос: можно ли путем повторных эмульгаций перевести этерогель весь объем раствора нашего золя, мы провели следующие опыты: к 40 см<sup>3</sup> раствора альбумина 0,7% прилили 20 см<sup>3</sup> эфира; после встряхивания полученный этерогель измерялся, исследовалась его стабильность, и затем этерогель удаляли, к оставшемуся раствору белка приливали свежего эфира и повторяли эти операции до тех пор, пока эфир перестал давать эмульсии. Таблица 2 покажет нам результаты эксперимента.

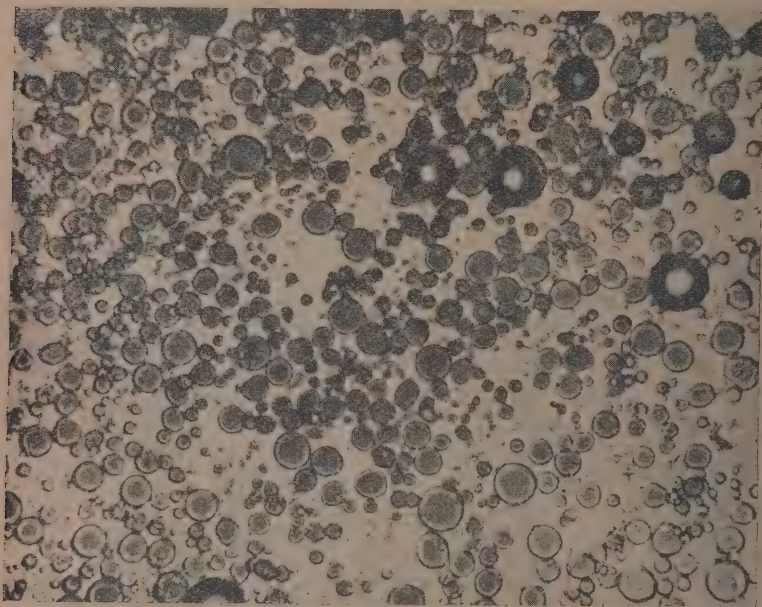


Рис. 2.



Рис. 3.

Так как из таблицы видно, что после семикратного эмульгирования раствор перестал давать эмульсию, мы можем заключить, что только определенные компоненты альбумина являются эмульгатором для эфира. Эти компоненты извлекаются эфиром, и оставшаяся часть альбумина испытывает изменение своей конструкции.

Интересно было проследить, как распределяются зольные элементы альбумина до и после эмульгирования. С этой целью была определена зольность в нашем исходном овальбумине; это определение дало 4,9% золь.

Если обратиться к литературным данным, то у Кенига<sup>2</sup> мы находим данные Вольфа — 5,7%, Штумцера — 4,1%, Кенига и Крауха — 5,1%; после эмульгирования зольность распределялась следующим образом:

<sup>1</sup> Loco cit.

<sup>2</sup> König, Chem. Zusammensetzung der menschl. Nahrungs und Genussmittel. Ber. S. 99, 1903.



Концентр. исходного раствора в %	Содерж. золы в растворе после эмульгирования в %	Содерж. золы в этерогеле в %
1,0	3,40	1,50
0,5	2,90	2,00
0,25	3,70	1,20

ТАБЛИЦА 2

Объем и характер этерогеля при последующих извлечениях

№	Объем золя в см <sup>3</sup>	Объем эфира в см <sup>3</sup>	Объем этерогеля в см <sup>3</sup>	% этерогеля	Устойчивость *
1	40	20	26	43,3	Устойчив
2	33,5	16,75	21,5	43,0	
3	24	12	14	38,8	Слабый синерезис
4	20	10	10	33,3	Синерезис
5	16	8	7,5	31,2	Сильный синерезис
6	13	6,5	4,0	20,5	Очень сильный синерезис
7	12	6	0,5	2,79	Синерезис
8	12	6	0	0	
9	12	6	—	—	

Таким образом мы видим, что наибольшее количество золы находится в этерогеле при 0,5% растворе альбумина; из таблицы 1 мы видим, что при этой концентрации альбумина вообще получается большее количество самого этерогеля.

Весьма важно проследить изменение поверхностного натяжения растворов альбумина на границе золь—воздух, золь—эфир, как до, так и после эмульгирования. Необходимо вообще отметить, что исследование, проведенное с основательной тщательностью, даст нам огромный материал о строении пленок овальбумина. Поэтому этой части мы пока только еще разрабатываем методику исследований; наши опыты, данные которых здесь приведены, следует пока рассматривать как качественные.

Еще Квинке, Жлобицкий, Фрей, Бугли и Исковеско<sup>1</sup> отметили понижение поверхностного натяжения в растворах альбумина; исключение здесь представляет Исковеско, который отметил, что чистый овальбумин повышает поверхностное натяжение растворов на границе золь—воздух. Каро и Лапорт,<sup>2</sup> исследуя поверхностное натяжение растворов овальбумина при концентрациях от 0,3% до 0,01% отмечают, что док только тогда понижает поверхностное натяжение, когда он находится в молекулярном сперсном состоянии.

Соренсен и Леб<sup>3</sup> считают вполне возможным существование таких истинных растворов овальбумина.

Герчик<sup>4</sup> обращает внимание на то, что минимум поверхностного натяжения, который наблюдается например у раствора сыворотки, падает на концентрацию 1:11000;

\* В графе „Устойчивость“ мы отмечаем устойчивость этерогеля во времени; при этом, где мы пишем „этерогель — устойчив“, мы всегда наблюдали устойчивую эмульсию, образованием так называемых сливок или выделения внутренней фазы. Слабый синерезис выявлялся через 2—3 дня: над устойчивой частью эмульсии появлялся слой чистого эфира; там же, где мы отмечаем „сильный синерезис“, мы всегда наблюдаем через час, максимум через два, что пузырьки эмульсии лопались, выделялась внутренняя фаза — эфир и над ней — слоем устойчивой эмульсии появлялся большой слой чистого эфира.

<sup>1</sup> Robertson, Die physik. Chemie der Proteine. Dresden 306, 1912.

<sup>2</sup> Zbl. 3114, II, 1929.

<sup>3</sup> Ж. Леб. Белки и теория коллоидных явлений. Русский перев. Москва, стр. 228, 1933.

<sup>4</sup> Hercik, loco cit.



это он объясняет тем, что при этой концентрации мы имеем молекулярный слой белка. Более высокие концентрации дают ряд неориентированных слоев и поэтому меньше капиллярно-активных групп, меньшие же концентрации ( $< 1:11\,000$ ) дают пустоты в поверхностном слое.

Дю-Ной<sup>1</sup> отмечает у яичного альбумина три минимума поверхностного натяжения при концентрациях 1:95 000, 1:139 000, 1:193 000, что может соответствовать при некотором допущении трем измерениям молекулы альбумина.

Таким образом предварительные данные исследования поверхностного натяжения дадут нам представление, в какую сторону идет изменение всей системы после эмульгации: в сторону ли образования истинных растворов, или к неориентированным агрегатам-мицеллам.

Опыты производились сталагмометрически при  $T = 18^\circ\text{C}$ . Сперва на границе золь — воздух, а затем золь — эфир. Определение велось по формуле:

$$\sigma_1 = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2} \cdot \sigma_2,$$

где  $n_2$ ,  $d_2$  и  $\sigma_2$  — число капель, удельный вес и поверхностное натяжение воды,  $n_1$ ,  $d_1$  и  $\sigma_1$  — то же для исследуемой жидкости.\*

ТАБЛИЦА 3  
Золь — воздух

№	Концентр. альбумина в %	$\sigma$ до эмульгирования в %	$\sigma$ после эмульгирования в %
1	1,0	71,37	90,97
2	0,5	71,2	71,41
3	0,10	71,16	72,11
4	0,06	70,81	71,31
5	0,02	71,5	70,81

ТАБЛИЦА 4  
Золь — эфир

№	Концентр. альбумина в %	$\sigma$ до эмульгирования в %	$\sigma$ после эмульгирования в %
1	1,0	9,16	9,48
2	0,50	9,35	9,54
3	0,10	9,54	9,56
4	0,06	9,65	9,58
5	0,02	9,64	9,57

Сам по себе сталагмометрический метод недостаточно точен; поэтому результаты данных опытов мы и рассматриваем пока как качественные опыты; тем не менее можно отметить, что после эмульгирования мы наблюдаем всегда повышение поверхностного натяжения, видимо полярные активные части извлечены эфиром, эмульсию и в растворе остались не ориентированные части мицелл.

Поэтому весьма важно было сделать химическое исследование вещества, извлеченного эфиром. После отгонки эфира из этерогеля получался белый порошок, растворимый в этиловом спирте и хуже в воде. Если вес всего этерогеля принять за 100, то эфира в нем 99,7%, а сухого вещества — 0,3%.

Как водные, так и спиртовые растворы, всегда давали положительную биуретовую реакцию, и всегда отрицательную — ксантопротеиновую, что говорило, по видимому, за отсутствие здесь группировок бензольного типа.

В то же самое время раствор белка, оставшийся после эмульгирования и снятия эмульсии, давал реакцию на биурет и вполне отчетливую ксантопротеиновую.

Таким образом действительно эфир извлек полярные части компонентов, не полярные остались в растворе.

<sup>1</sup> Pauli und Valko, Kolloidchemie d. Eiweisskörper. S. 312. Leipzig, 1933.

\*  $\sigma$  — эфир — вода при  $t^\circ 20^\circ = 9,69$ .

Надо отметить, что к этой проблеме близко подошел, например, Ф и л и п п и,<sup>1</sup> наблюдавший при встряхивании эфира с растворами каучука, крахмала, овальбумина образование наплыва такой консистенции, что можно было перевернуть пробирку, и содержимое не выливалось; однако природа этого явления для этого автора осталась неразрешенной.

Химически извлеченный компонент характеризуется отсутствием в нем группировок бензольного ряда, но положительной биуретовой реакцией. При этом было бы интересно провести и дальнейшее исследование, к чему мы сейчас и приступили. Особенно важно установить присутствие углеводов. Еще Спенсер<sup>2</sup> отмечает, что хождение углеводов в овальбумине имеет громадное значение не только с точки зрения изучения продуктов распада, но и с точки зрения судьбы овальбумина в организме.

Здесь вообще необходимо поставить проблему изучения генезиса альбумина яичного и до сывороточного.

Извлеченный эфиром продукт хорошо растворим в этиловом спирту. Хуже в воде. Зольность продукта наблюдалась наибольшая при 0,5% растворе овальбумина.

Работы пока велись с недиализированным альбумином. При этом количество извлеченного продукта составляет 0,3% от всего количества этерогеля; это обстоятельство несколько осложняет извлечение этого продукта, ибо требует колоссального количества альбумина для того, чтобы провести полное аналитическое и синтетическое исследование извлеченного продукта.

Таким образом, нами принципиально доказана возможность расщепления белковой молекулы при помощи эмульгирования с эфиром. Так как процесс расщепления происходит в коллоидных фазах: золь белка + эфир = эмульсия, то мы бы вправе назвать наш новый метод анализа белковых веществ коллоидно-химическим гидролизом.

Исследование продолжается.

Поступило в Редакцию  
9 сентября 1934 г.

<sup>1</sup> Biochem. Zentralblatt. 8. R., 865, 1908.

<sup>2</sup> John Spenser, Z. physiol. Ch. 24, 354, 1898.

О СМОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ИЗ ЖИВИЦЫ *PINUS SILVESTRIS*

## Сообщение I

П. С. Пищимука

Лаборатория органической химии Харьковского сельскохозяйственного института <sup>1</sup>

Состав живицы различных хвойных служил предметом весьма многочисленных и обстоятельных исследований. Кроме летучих составных частей (скипидар) в состав живицы входят так называемые смоляные кислоты: сильвиновая, пининовая ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ), декстропимаровая, колофеновая, левопимаровая, пинабиэтиновая и др. Это — белые кристаллические вещества, на воздухе легко изменяющиеся. Легкая изменимость этих кислот и является результатом того, что разные авторы, исследовавшие одну и ту же смоляную кислоту, приписывали ей различные свойства, например находили различные оптические свойства, различные температуры плавления и т. Мало того, одна и та же кислота у одного и того же автора при разных способах ее выделения давала часто не одинаковые константы.

Все исследованные смоляные кислоты имеют один и тот же эмпирический состав  $C_{30}H_{20}O_2$  — следовательно они изомерны. Легкая изменимость их заключается между прочим также и в самопроизвольном изомерном превращении одних смоляных кислот в другие, в результате чего естественно изменяются и их постоянные.

Конечным продуктом таких изомерных превращений различных смоляных кислот (существует также мнение, что все они одинаковы) как от действия высокой температуры, так и под влиянием кислот, является одна и та же, так называемая абиэтиновая кислота (Ружичка,<sup>2</sup> Дюпон<sup>3</sup>), поэтому среди различных смоляных кислот абиэтиновая является наиболее изученной. Но и для самой абиэтиновой кислоты разные авторы дают, например, разные точки плавления:  $150^\circ$ ,  $160^\circ$ ,  $161^\circ$  (Пауль);  $158^\circ$  для кислоты, перегнанной под давлением 12 мм (Ружичка);  $168^\circ$ — $170^\circ$  для кислоты, полученной перегонкой с перегретым водяным паром (Иогансен);  $173^\circ$  для кислоты, изомеризованной с помощью HCl (Дюпон). Разница в температурах плавления для одной и той же абиэтиновой кислоты у различных авторов достигает, как видим,  $23^\circ$ .

Также различны и данные величин удельных вращений абиэтиновой кислоты. Разногласий же относительно констант первоначальных смоляных кислот у различных авторов еще больше.

Для получения смоляной кислоты из живицы *Pinus silvestris* <sup>4</sup> мы употребляли по возможности свежедобытую из дерева живицу, хранившуюся до переработки в герметически закупоренных склянках. При нагревании до  $60$ — $70^\circ$  в спирте-сыржице, представлявшая кашеобразную смесь кристаллов со скипидаром, растворя-

<sup>1</sup> Материалы по термической изомеризации смоляной кислоты и ее окислению предоставлены при участии сотрудницы Харьковского Н.-И. института лесного хозяйства Л. Каракузак.

<sup>2</sup> Ružicka, Zbl. 1923, III, 1269.

<sup>3</sup> Dupont, Zbl. 1928, II, 1434.

<sup>4</sup> Живица добывалась подсочкой в сосновых борах Харьковской области.



ась и от механических примесей отделялась на Бюхнеровской воронке. По охлаждении раствор застывал в крупинчатую массу хорошо образованных кристаллов. На воронке Бюхнера кристаллы отсасывались от маточного раствора и промывались холодным сырцом. Операция эта продолжалась до тех пор (обыкновенно 3 — 4 раза), пока промывной спирт получался совершенно бесцветным. Кислота еще раз перекристаллизовывалась из чистого спирта и высушивалась в темном месте прямо на воздухе. Перекристаллизованные из ацетона и тщательно высушенные кристаллы плавятся резко при 138°.

Анализ. Получено %: С — 79,18; Н — 10,02.

$C_{20}H_{30}O_2$  вычислено %: С — 79,47; Н — 9,93.<sup>1</sup>

Определение эквивалента кислоты производилось титрованием 0,1 н. КОН

0,3947 г потребовали 13,3 см<sup>3</sup> КОН. Эквивалентный вес кислоты 301,7

1,2882 г потребовали 42,75 см<sup>3</sup> КОН. Эквивалентный вес кислоты 301,1

$C_{20}H_{30}O_2$  вычислено 302,0

Эта кислота, главная по массе, представляет вещество с наивысшей температурой плавления и наименьшей растворимостью в спирте среди всех остальных продуктов, выделенных из свежей живицы. Попытки изолировать из маточных растворов от получения вышеописанной кислоты другие кристаллические кислоты давали ту же кислоту с большей или меньшей примесью продуктов ее окисления. Чистые кристаллы были всегда окрашены в зеленовато-желтый цвет, и температура плавления их была всегда несколько ниже, чем температура плавления бесцветных кристаллов. Нам приходилось в течение нескольких лет много десятков раз выделить смоляную кислоту из живицы, и у нас сложилось убеждение, что в чистой, непосредственно из дерева выделившейся живице нет сколько-нибудь заметных количеств других смоляных кислот. Кислые вещества, примешанные к этой смоляной кислоте, являются повидимому продуктами ее окисления.<sup>2</sup> Очищенные и высушенные кристаллы сохранялись для опытов в темноте в герметически закрытых склянках и в атмосфере угольной кислоты, но и в этих условиях уже через несколько дней замечалось изменение в цвете кристаллов, так что перед каждым почти опытом приходилось производить перекристаллизацию.

### Соли смоляной кислоты

Для характеристики кислоты нами было приготовлено несколько солей. Смоляная кислота не образует кристаллической аммониевой соли. Для получения не растворимых в воде солей смоляная кислота нейтрализовалась по фенолфталеину в спиртовом растворе едким кали, и соли магния, кальция, бария, свинца, ртути и меди получались осаждением соответственными растворимыми солями этих металлов.

Бариевая соль осаждалась в виде густой липкой массы; остальные соли — белые кристаллические осадки. Соль меди зеленого цвета. Все соли средние.

$Mg(C_{20}H_{29}O_2)_2$  — белые кристаллы из петролейного эфира. Немного растворима в воде водой гидролизуеться.

$Mg$  — найдено 3,90%. Вычислено 3,88%.

$Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$  — белые кристаллы из метилового спирта. В воде не растворимы.

$Ca$  — найдено 5,68%. Вычислено 6,24%.

$Ba(C_{20}H_{29}O_2)_2$  — вполне подобен кальциевой соли.

$Pb(C_{20}H_{29}O_2)_2$  — белые кристаллы с т. пл. в запаянном капилляре 190°. Растворима в метиловом спирте и петролейном эфире.

$Pb$  — 25,80. Вычислено 26,02%.

$Cu(C_{20}H_{29}O_2)_2$  — зеленого цвета. Повидимому легко полимеризуется, так как выделенная однажды из спиртового или бензольного раствора вновь уже не растворяется.

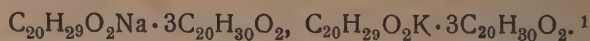
$Hg(C_{20}H_{29}O_2)_2$  — серовато-белые крупинки.

<sup>1</sup> Интересные данные анализа абиэтиновой кислоты приводит Пауль (Cbl., 1915, I, 1265), именно С — 74,53; Н — 8,81; О — 16,66 (?)

Эти цифры никак не отвечают составу абиэтиновой кислоты.

<sup>2</sup> Ни разу не удалось также констатировать кислоты с т. пл. 132° — 134°, выделенной Арбузовым из живицы, добытой из сосны лесов Приволжья. Ж. Р. Х. О. 60, 710 (1928).

Если изменить условия приготовления щелочных солей таким образом, что сухими карбонатами калия (и натрия) действовать на спиртовые растворы смоляной кислоты, то из раствора кристаллизуются кислые соли состава:



Если щелочную соль в водном растворе обработать раствором  $\text{CaCl}_2$ , то образуется творожистый белый осадок. Из метилового спирта кристаллизуется соль с т. пл.  $160^\circ$  и с содержанием Са — 3,3%. Для  $\text{Ca}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  вычислено Са — 3,2%.

Аналогично получалась бариевая соль — кристаллы из метилового спирта с т. пл.  $158^\circ$  с содержанием Ва — 10,16%. Вычислено для  $\text{Ba}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ : Ва — 10,20%.

Как видим, на один атом щелочного металла приходится 4 эквивалента кислоты. Те же 4 кислотных эквивалента приходятся и на атом двухвалентных щелочноземельных металлов. Очевидно, при переходе щелочных солей в щелочно-земельные выделяется свободная смоляная кислота  $2\text{Na} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2 \cdot 3\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2 + 4\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ .

### Новая еще не описанная кристаллическая форма смоляной кислоты из живицы *Pinus silvestris*

Совершенно случайно нами была открыта новая кристаллическая форма смоляной кислоты — немного вытянутые шестиугольные пластинки идеально правильной геометрической формы (под микроскопом), чрезвычайно напоминающие графические шестиугольники, употребляемые в литературе для обозначения бензольного скелета. Академик В. В. Шкателов<sup>2</sup> много занимался изучением кристаллических форм смоляных кислот, но такой модификации кристаллов у него не было. Добыты были эти кристаллы следующим образом. В 1916 г. была собрана живица и после отгонки скипидара с водяным паром в железном котле получена кристаллическая несплавившаяся масса. Около 15 лет эта масса хранилась в лаборатории и только в 1931 г. была использована для получения кристаллов смоляной кислоты. Около  $\frac{1}{3}$  всей массы дало кристаллы. При фракционировке последних из ацетона получились два вида кристаллов — чечевицеобразные, собранные в звездчатые агрегаты (под микроскопом), труднее растворимые в ацетоне, и шестиугольные пластинки, легче растворимые, одиночные. Температура плавления кристаллов обеих фракций одна и та же —  $156^\circ$  —  $157^\circ$ . Пластинчатая форма мало растворима также в петролейном эфире. Превращенная в натровую соль и снова выделенная из последней уксусной кислотой, кислота эта давала сначала смесь шестиугольников и тонких на концах раздвоенных иглол, которые через короткое (2 — 3 дня) время полностью переходили в форму шестиугольных пластинок. Очевидно иголки — переходная ступень при изомеризации в форму шестиугольных пластинок, более стойких.

Шестиугольные пластинки в свою очередь могут существовать при температурах не выше  $118^\circ$ .

Трехчасовое нагревание кристаллов пластинчатой формы при  $115^\circ$  не изменило формы кристаллов. При  $118^\circ$  появились при нагревании в течение 20 минут чечевицеобразные кристаллы. При нагревании до  $120^\circ$  в поле зрения микроскопа видны были исключительно чечевицеобразные кристаллы.

Чечевицеобразные кристаллы являются также нормальной кристаллической формой смоляной кислоты при кристаллизации ее из свежесобранной живицы.

Однако при сходной кристаллической форме кислоты эти различны. Выделенная непосредственно из живицы кислота плавится при  $138^\circ$ , а кислота, получившаяся в чечевицеобразной форме из шестиугольных пластинок, имеет т. пл.  $156^\circ$  —  $157^\circ$ .

<sup>1</sup> Аналогичная по составу натриевая соль получается по Кесслеру, Лови и Фаргеру (Zbl. 1928. I, 340) из изомеризованной соляной кислотой канифоли марки „G“ и NaOH. То же Руэн (Cbl. 1928. II, 2015).

<sup>2</sup> Шкателов, О составе белорусской живицы. Записки Бел. Гос. Ак., т. IV (1927) 113 и след.



Понятно почему обе фракции кристаллов (игольчатая и пластинчатая) имеют одинаковую т. пл.  $157^{\circ}$ . Это в сущности температура плавления чечевицеобразных кристаллов, а пластинчатые изомеризовались в чечевицеобразные еще до наступления плавления. Наблюдать обратного перехода чечевицеобразных кристаллов в шестигонные пластинки не удалось ни разу.

Таким образом одна из повидимому многочисленных фаз изомеризации смоляной кислоты из живицы *Pinus silvestris* такова: кристаллы в виде иголок  $\rightarrow$  шестигонные пластинки  $\rightarrow$  чечевицеобразные кристаллы.<sup>1</sup>

Это единственный раз, когда нам удалось наблюдать эту редкую форму кристаллов смоляной кислоты. Вероятно для ее образования из первоначальной смоляной кислоты необходимо довольно продолжительное время — несколько лет — и, быть может, катализатор железо.

Можно думать, что каждому изомеру смоляной кислоты соответствует определенная величина удельного вращения плоскости поляризации. Для пластинчатой модификации было определено удельное вращение в бензольном и спиртовом растворах.

Для бензольного раствора оно оказалось равным  $+20,15$ .

Для спиртового раствора  $[\alpha]_D^{18} = -30,36^{\circ}$ . \*

### О неопределенности смоляной кислоты

По вопросу о степени неопределенности смоляных кислот в литературе имеются очень большие разногласия. Иогансон<sup>2</sup> указывает, что в присутствии Pt в эфирном растворе канифоль присоединяет всего 2 атома водорода, переходя в дигидроабетиновую кислоту с т. пл.  $173^{\circ}—178^{\circ}$ , что указывает на наличие одной двойной связи. Большинство же авторов склоняется к признанию двух двойных связей. Мадинавейция<sup>3</sup> и Ружичка<sup>4</sup> нашли, что абетиновая кислота в присутствии Pt присоединяет 4 водородных атома, давая тетрагидроабетиновую кислоту т. пл.  $168—170^{\circ}$ .

Присоединяя к абетиновой кислоте ClJ, Иогансон<sup>5</sup> заметил, что, хотя одно число и меняется, однако следует признать наличие двух неравнозначных войных связей. Неравнозначность обеих двойных связей подтверждает и Б. Арбузов<sup>6</sup> в отношении различной скорости окисления абетиновой кислоты. За две войные связи в силивиновой кислоте, как продукте изомеризации абетиновой кислоты (?) под действием минеральных кислот, высказывается Леви.<sup>7</sup> Серебровский,<sup>8</sup> определяя родановое число абетиновой кислоты, обнаружил также две войные связи.

<sup>1</sup> На линзообразную форму кристаллов смоляной кислоты из живицы *Pinus silvestris* указывает Б. Арбузов, Ж. О. Х. 2, 382 (1932).

Такую же линзообразную форму кристаллов смоляной кислоты можно наблюдать при кристаллизации свежесобранной живицы из *Pinus silvestris* на предметном стекле под микроскопом.

\* Навеска кислоты 0,7372 г,  $C_8H_6—10,9974$  г;

$l=100$  мм;  $T=17^{\circ}$ ;  $\alpha=+1,35^{\circ}$ ;

$C=6,7$ ;

$[\alpha]_D^{17} = \frac{1,35}{6,7} \cdot 100 = 20,15^{\circ}$  (для бензола);

Навеска кислоты 0,7114 г, спирта 9,5956 г;

$\alpha=-2,25^{\circ}$ ,  $T=18^{\circ}$ ;  $l=100$  мм,  $C=7,41$ ;

$[\alpha]_D^{18} = -30,36^{\circ}$  (для спирта).

Определения произведены Л. И. Каркузак.

<sup>2</sup> Johanson, Zbl. 1918, II, 1028.

<sup>3</sup> Madinaveitia, Zbl. 1923, III, 759.

<sup>4</sup> Ružicka, Zbl. 1922, III, 363; Cbl. 1923, III, 1269.

<sup>5</sup> Johanson, Zbl. 1918, II, 1028.

<sup>6</sup> Б. Арбузов, Ж. О. Х. 1, 2, 379 (1932).

<sup>7</sup> Paul Levy, Zbl. 1926, II, 752.

<sup>8</sup> Серебровский, Ж. Пр. Х., 1930, III, вып. 8.



По наблюдениям Ружички,<sup>1</sup> однако, абиетиновая кислота образует триозонид  $C_{20}H_{30}O_2 \cdot 3O_3$  (т. пл.  $91^\circ - 93^\circ$ ), что говорит за наличие уже трех двойных связей. Гидрированные абиетиновые кислоты образуют ди- и моноозониды. П. Грюну<sup>2</sup> канифоль присоединяет при действии  $\frac{1}{3}$  н.  $ClI$  — 3 молекулы иода. Наконец, Тютюнников и Перстиев<sup>3</sup> совершенно не признают в смоляных кислотах наличия двойных связей.

Количество двойных связей в смоляной кислоте с т. пл.  $138^\circ$  определялось многими методами присоединения к смоляной кислоте хлорида. Выполнение этой операции производилось согласно указаниям известного труда Губена.<sup>4</sup>

Оказалось, что в растворе  $96^\circ$  спирта смоляная кислота мгновенно присоединяет хлорид в количестве до 1,8 атома иода (в пересчете хлорида на иод) (результаты нескольких параллельных определений сошлись совершенно). В течение 12 последующих часов присоединилось еще 2,2 атома иода, что в сумме отвечает точно двум двойным связям. Если однако время воздействия хлорида на смоляную кислоту продлить до 5 суток, то за это время происходит связывание еще полуатома иода. Это явление может быть объяснено как побочной реакцией хлорида с растворителем — спиртом, так и возможностью частичного образования новой двойной связи, о чем подробнее будет сказано несколько далее.

#### Оптическая деятельность смоляной кислоты

Все смоляные кислоты, выделенные из живицы, оптически деятельны. Кислота из живицы *Pinus silvestris*, произрастающей в лесах северо-востока нашего Союза исследована уже была Б. Арбузовым.<sup>5</sup> Выделенная им кислота имела т. пл.  $132 - 134^\circ$  (в запаянном капилляре). Удельное вращение  $[\alpha]_D$  (в бензоле)  $= -41,6^\circ$ . При наблюдениях над самопроизвольным изменением удельного вращении во времени им было установлено, что смоляная кислота приблизительно через три месяца имела удельное вращение  $0^\circ$ , а через год с начала опыта удельное вращение перешло в  $+12,9^\circ$  (в бензоле) и с этого момента стало постоянным. Изменение вращении автор ставит в причинную связь с поглощением смоляной кислотой кислорода из атмосферы. Кривые изменения вращении и увеличения в весе кислоты от поглощения кислорода почти точно совпадают. Без доступа воздуха изменения вращении по наблюдениям автора не наблюдалось.

К. Сузуки<sup>6</sup> для смоляной кислоты из живицы одной японской сосны на оборот установил изменения вращательной способности этой кислоты в течение времени и в отсутствии кислорода (в запаянных трубках), причем левое вращение кислоты, постепенно уменьшаясь, перешло через некоторое время в правое. Аналогичные опыты были поставлены также Б. Арбузовым, но изменения вращении в указанном смысле над изучаемой им смоляной кислотой из *Pinus silvestris* он не мог констатировать.<sup>7</sup>

Изменение угла вращении, являющееся без сомнения следствием изомеризации смоляной кислоты, без нагревания происходит, как видим, чрезвычайно медленно. Для ускорения этого процесса, а также выяснения влияния атмосферного кислорода нами были предприняты измерения вращательной способности смоляной кислоты

<sup>1</sup> Ružicka, Zbl. 1922, III, 363; 1923, III, 1269.

<sup>2</sup> Grün, Zbl. 1919, III, 276.

<sup>3</sup> Chemie et Industrie 27, 628 (1932).

<sup>4</sup> Methoden d. organischen Chemie. Издание 1925 г., II т., стр. 972.

<sup>5</sup> Б. Арбузов Ж. Р. Х. О. 60, 707, 1928.

<sup>6</sup> K. Suzuki, Ch. Abstr., v. 19, 2501 (1926), loc. cit.

<sup>7</sup> Надо заметить, что Б. Арбузов, как видно из текста только что цитированной статьи, определял оптическое вращение не чистой смоляной кислоты, а смеси ее с продуктами ее окисления. Таким образом, выводы его никоим образом не могут относиться к изменениям углов вращении индивидуальной смоляной кислоты, и, следовательно, указанный выше параллелизм в изменении вращении кислоты со степенью ее окисления — явление случайного характера.

ты, подвергавшейся нагреванию в течение различного времени и при различных температурах. Первая серия опытов имела целью установить, не существует ли какой точки, когда происходит быстрое превращение одной изомерной формы смоляной кислоты в другую, что должно было отразиться на величине удельного вращения. Нагревание кристаллов производилось в открытых пробирках в атмосфере углекислоты при различных температурах. По окончании нагревания продукт очищался кристаллизацией из спирта и ацетона, и только кристаллы (а не изменившая свой состав от поглощения кислорода пожелтевшая масса) поступали на измерение угла вращения. Результаты опытов сведены в табличке.

Темп.	Продолж. нагревания.	$[\alpha]_D$ в спирте	Темп.	Продолж. нагревания	$[\alpha]_D$ в спирте
—	—	—	130°	1 ч.	+ 33,5°
118°	1 ч.	— 61,7°	140°	1/2 "	+ 29,0°
118°	1 "	— 66,1°	140°	1/2 "	+ 26,0°
119°	1 "	— 47,3°	140°	1 "	+ 42,1°
119°	1 "	— 59,0°	142°	1 "	+ 25,6°
120°	2 "	— 55,0°	143°	1 "	+ 1,93°
120°	1/2 "	— 43,0°	143°	2 "	+ 26,9°
120°	1/2 "	— 43,4°	145°	1 "	— 32,7°
120°	1 "	— 57,6°	150°	1 "	— 36,3°
122°	1 "	+ 42,5°	160°	1 "	— 50,0°
125°	1 "	+ 40,1°	—	—	—

В этой серии опытов, хотя и давших довольно пеструю картину для величин вращений, все же выяснилось с достоверностью, что первоначальное левое вращение смоляной кислоты от нагревания переходит в правое, а при дальнейшем нагревании снова становится левым. Первая точка перехода лежит ориентировочно между 120° — 122°, вторая между 143 — 145°.

Так как процесс изомеризации требует известного времени, то для каждой температуры при нагревании в течение непродолжительного времени величина удельного вращения является по всей вероятности средним арифметическим из вращений нескольких изомеров.

В новой серии опытов температура держалась все время на одном уровне, менялось же время нагревания.

а) Смоляная кислота в ксилольном растворе в атмосфере углекислоты нагревалась в парах кипящей воды 5 и 8 часов.

Темп.	Время	Удельное вращение в спирте
20°	—	— 47,55°
100°	5 ч.	— 40,2°
100°	8 "	— 36,7°

Левое вращение медленно снижается.

б) Так как изменение вращения при температуре кипения воды происходит очень медленно, то нагревание пробирок с кристаллами смоляной кислоты производилось при 130° (температура паров ксилола). Остальные условия опыта те же (ср. табл. на стр. 732).

При дальнейшем нагревании кислота сильно осмолялась, так что трудно было кристаллизовать необходимое количество неосмолившейся кислоты для навески.

Растворитель ксилол в очень сильной степени задерживает скорость изменения угла вращения. В общем же характер изменения прежний. Как видно из таблицы, левое вращение снижается, переходит в правое, правое увеличивается, достигает максимума и снова начинает снижаться.



Темп.	Время	Удельное вращение в спирте
20°	—	— 47,5°
130°	1 ч.	— 33,5°
130°	3 "	— 16,3°
130°	5 "	+ 5,7°
130°	6 "	+ 10,2°
130°	8 "	+ 22,1°
130°	12 "	+ 35,3°
130°	24 "	+ 40,0°
130°	48 "	+ 30,8°

Новая серия опытов была поставлена следующим образом. Свежеперекристаллизованная из спирта и тщательно высушенная кислота помещалась в пробирку, куда приливалось также несколько капель керосина.<sup>1</sup> Воздух из пробирок вытеснялся  $\text{CO}_2$  и пробирки запаивались. Все пробирки помещались в парафиновую баню, и температура держалась все время на 140°. Через определенные промежутки времени отдельные пробирки вынимались из бани, вскрывались, кислота перекристаллизовывалась и в виде чистых кристаллов шла на определение температуры плавления и удельного вращения (в бензоле). Ход изменения удельного вращения при 140° представлен кривой (рис. 1).

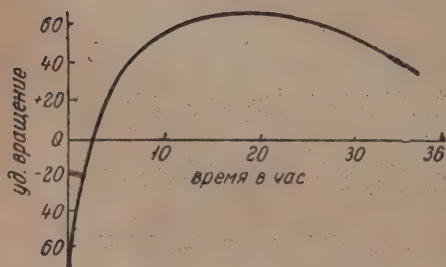


Рис. 1.

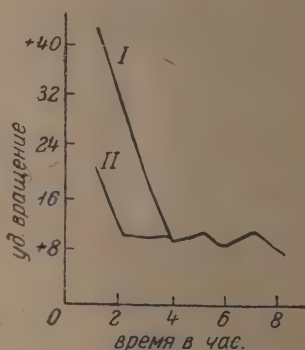


Рис. 2.

Температура плавления кристаллов, подвергавшихся нагреванию в керосиновом растворе до 140° даже в течение 36 часов, не изменялась. Все фракции, как и первоначальная кислота, плавилась при 138°. Изомеризации в абиетиновую кислоту (т. пл. 173°) в этих условиях, очевидно, не происходит.

Если нагревание вести при 200°—250°, то удельное вращение снижается до +8°—9°, и тогда замечается изменение в температуре плавления кристаллов. Фракция с наименьшим углом вращения (положительным) имела наивысшую т. пл. 144°—145°.

Но все же константы абиетиновой кислоты достигнуты не были ( $[\alpha]_D = +2^\circ$  т. пл. 161° (173°).

Результаты изомеризации при 200° (I) и 250° (II) ( $[\alpha]_D$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) представлены на рис. 2.

<sup>1</sup> При нагревании смоляной кислоты в керосине осмоления не наблюдается, а кроме того в холодном керосине смоляная кислота весьма мало растворима, так что при кристаллизации керосин легко отмывается.



Время нагревания	Удельное вращение в бензоле	Время нагревания	Удельное вращение в бензоле
1 ч.	+43,9°	1 ч.	+20,10°
2 "	29,2°	2 "	10,07°
3 "	16,7°	3 "	10,02°
4 "	9,2°	4 "	+ 9,6°
5 "	10,4°		
6 "	10,4°		
7 "	11,5°		
8 "	+ 8,2°		

Таблица нагревания при 200°

Таблица нагревания при 250°

Максимальное положительное значение для угла вращения кристаллической смоляной кислоты в спирте  $+40^\circ$  (при температуре в  $130^\circ$ ) и  $+60,2^\circ$  (в бензоле при температуре  $140^\circ$ ). Последнее удалось снизить продолжительным нагреванием при  $250^\circ$  до  $+8,2$ , причем в результате дальнейшего двухчасового нагревания величина эта уже не уменьшалась.

В статье „Изучение твердой части смолы *Pinus silvestris*“ Б. Арбузов<sup>1</sup> сообщает интересный факт. Кристаллическая часть живицы *Pinus silvestris*, собранной Ф. М. Флавицким 43 года тому назад, имела в 1928 г.  $[\alpha]_D -45,89^\circ$  (в бензоле), близко к удельному вращению смоляной кислоты из свежесобранной живицы. В этом факте автор видит подтверждение своей мысли о том, что изомеризация происходит в течение времени под влиянием атмосферного кислорода, соприкасающегося со смоляной кислотой. В случае с живицей Ф. М. Флавицкого верхний, окислившийся слой живицы, предохраняя глубже лежащую часть от соприкосновения с атмосферным кислородом, тем самым защитил смоляную кислоту от его изомеризирующего действия, и потому вращение твердой части живицы, имеющей почти полувековую давность, почти совпадало с вращением этого компонента живицы, свежесобранной. Не исключена, однако, возможность, что за почти полвека смоляная кислота прошла весь цикл изменений вращений от начального до максимума и снова вернулась почти к исходному. Как только что нами было указано, на скорость изменения угла вращения влияет не только температура, но и время. Правда, экспериментально это было доказано нами для сравнительно высоких ( $130 - 250^\circ$ ) температур.

Как нами было несколько выше описано, кристаллы смоляной кислоты, пролежавшие в полусплавленном состоянии около 14 лет и кристаллизовавшиеся в форме шестиугольных пластинок, имели в бензоле  $[\alpha]_D^{17} = +20,15^\circ$  (исходная смоляная кислота —  $69,3^\circ$ ).

Факт влияния растворителей на скорость изомеризации подмечен был нами к сожалению слишком поздно, и мы не имели возможности более тщательно его изучить. Выяснилось однако, что без растворителя изомеризация проходит очень быстро, растворители же — ксилол и керосин — замедляют ее. Интересно было бы выяснить влияние на скорость изомеризации скипидара, природного растворителя смоляных кислот в природной живице.

Таким образом, если изомеризация смоляных кислот от нагревания согласноказаниям Дюпона и происходит, то только с большим трудом. Наоборот эта изомеризация легко и совершенно, как показали Ружичка,<sup>2</sup> Дюпон<sup>3</sup> и другие вторы, происходит от действия крепкой или газообразной HCl на спиртовые растворы смоляных кислот.

Мы пропускали газообразный HCl в метиловоспиртовый раствор изучаемой нами смоляной кислоты с т. пл.  $138^\circ$  около 1 часу. По охлаждении выкристалли-

<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О. 60, 716 (1928).

<sup>2</sup> Ružicka, Cbl. 1923, III, 1269.

<sup>3</sup> Dupont, Cbl. 1928, II, 1434.

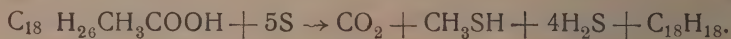
зовывалась белая масса уже изомеризованной кислоты. Под микроскопом кристаллы абиединовой кислоты имеют вид толстых треугольных призм. Т. пл. кристаллов  $161^\circ$  и  $[\alpha]_D = +2^\circ$  (в бензоле) (исходная смоляная кислота имела удельное вращение в том же растворителе —  $69,3^\circ$ ).

Совершенно аналогично происходит изомеризация газообразной HCl смоляной кислоты, выделенной из живицы крымской сосны, собранной в окрестностях Ялты. Температура плавления кристаллической смоляной кислоты до изомеризации —  $138^\circ$  а после изомеризации —  $161^\circ$  —  $162^\circ$ .

### О строении абиединовой кислоты

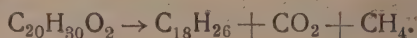
Абиединовая кислота, как было выше показано, является конечным продуктом изомеризации различных смоляных кислот. Абиединовая кислота очень устойчива к нагреванию и может даже без изменения перегоняться при 12 мм давления.

При нагревании с серой до  $180^\circ$  —  $250^\circ$  абиединовая кислота дает ретен  $C_{18}H_{18}$ :<sup>1</sup>



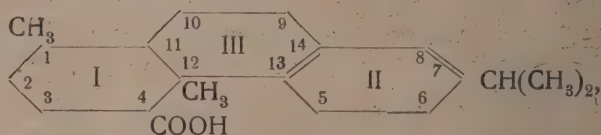
При перегонке с активированным углем<sup>2</sup> — ретен, антрацен, фенантрен (мало) метан, водород, пропилен.

При пирогеомном разложении с никелевой пемзой при  $300^\circ$  —  $400^\circ$ <sup>3</sup> — октогидроретен:



Образование при этих пирогеометических процессах из абиединовой кислоты ретена и октогидроретена легло в основу построения формулы абиединовой кислоты. Разные авторы предложили для абиединовой кислоты разные структурные формулы, но все единогласно принимают нахождение в ее молекуле фенантренового скелета.

Наиболее обоснованная формула абиединовой кислоты дана Л. Ружицкой в 1931 г.:



т. е. это диметил-изопропил-октогидро-фенантренкарбоновая кислота.

Этот же фенантреновый скелет принимается и для всех смоляных кислот.

По нашему мнению образование ретена при нагревании смоляных кислот, хотя бы до  $250^\circ$ <sup>5</sup> может служить очень слабым доказательством наличия в них скелета фенантрена. Последний при этих условиях может просто образоваться. Возможно также, что фенантреновый скелет абиединовой кислоты (если только он в ней имеется) образуется из молекулы смоляных кислот при их изомеризации кислотами или от нагревания.

Нами сделана была попытка рефрактометрически установить разницу в строении скелета изучаемой нами смоляной кислоты и абиединовой, как продукта ее изомеризации. Оказалось, что молекулярные рефракции обеих кислот довольно близки между собой (разница в 1,26), а также довольно близко совпадают с теоретически вычисленной для  $C_{20}H_{30}O_{21}$  (принимая во внимание две двойные связи).

<sup>1</sup> Ružicka, Cbl. 1922, III, 671.

<sup>2</sup> Tsukamoto, Cbl. 1929, I, 1107.

<sup>3</sup> Vesterberg, Lieb. Ann. 440, 305; 1924, Ber. 36, 4200.

<sup>4</sup> Ružicka, Cbl. 1926, I, 374.

<sup>5</sup> Ružicka, Cbl. 1922, III, 671.



Мол. рефракция для смоляной кислоты т. пл. . . . . 138° — 87,28  
 . . . . . абизетиновой кислоты т. пл. . . . . 161° — 88,54  
 Вычислено для  $C_{20}H_{30}O_2(+2)$  . . . . . — 88,10\*

Ружичка с сотрудниками<sup>1</sup> и Леви<sup>2</sup> неоднократно предпринимали для установления структурной формулы абизетиновой кислоты ее окислительное разложение, применяя как окислитель  $MnO_2$  и  $H_2SO_4$  (Ружичка) и концентр.  $HNO_3$  (Леви). Результаты исследований обоих авторов и отдельные их наблюдения при различных условиях окисления однако же не сходятся.

Это расхождение результатов окислительного разложения абизетиновой кислоты давало повод к установлению для одного и того же вещества различных структурных формул. Один Ружичка дал не менее 3 формул абизетиновой кислоты.

Мы также предприняли окисление неизомеризованной смоляной кислоты и провели опыт в следующих условиях. Навеска кислоты растворялась в щелочи и щелочной раствор медленно по каплям приливался к избытку сильно кислого (серная кислота)<sup>3</sup> 5%-ного раствора перманганата, энергично взбалтываемого механической мешалкой. Серной кислоты бралось столько, чтобы не могла выпадать  $MnO_2$ . Количество раскислившегося перманганата устанавливалось затем титрованием. Часть продуктов реакции растворялась в кислой жидкости, а часть оседала в виде белого осадка. Через сутки этот белый нерастворимый продукт отфильтровывался, растворялся в щелочи и снова приливался к такому же кислому раствору перманганата. Эта операция с суточными перерывами повторялась 7 раз. Получились растворенные в кислой жидкости продукты, в данных условиях дальше уже не окислявшиеся перманганатом. Окисление происходило легко и гладко.

Вычисление показывает, что на окисление молекулы смоляной кислоты перманганатом в этих условиях требуется всего 10 кислородных атомов.<sup>4</sup>

При этом ход окисления представляется в следующем виде: на окисление 2 г абизетиновой кислоты израсходовано последовательно: 41% от всего количества 0,65 н.  $KMnO_4$  в первый раз, затем 40% от остатка, затем 40% от нового остатка и далее 39%, 38%, 37% и 37% от новых остатков. Окисление закончилось при 197 см<sup>3</sup> 0,65 н.  $KMnO_4$  = 9,75 атом. кислорода.

Опыт окисления повторялся несколько раз с одинаковым результатом. Из сильно кислого ( $H_2SO_4$ ) раствора продукты тщательно экстрагировались эфиром соответствующим перфтораторе. Получились как летучие кислоты (со слабым запахом масляной кислоты), так и нелетучие; в воде одни — легко, а другие — трудно растворимые. Все попытки закристаллизовать и освободить эти нелетучие кислоты от облегающей их смолы не удались, так что пока мы не имеем возможности на

\* Для спирта:  $d_0 = 0,8094$ ;  $i_0 = 60^\circ 46'$  ( $T = 19^\circ$ ) для красной водородной линии;  $n_0 = 1,36015$ ;  $R_0 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 1} \cdot \frac{1}{d_0} = 0,2728$ .

Для смоляной кислоты в спиртовом растворе:

$d_1 = 0,8245$ ,  $i_1 = 59^\circ 50'$  ( $T = 19^\circ$ ),  $n_1 = 1,36941$ ,  $R_1 = 0,27395$ .

Для смоляной кислоты (чистой):

$p_1 = 7,100\%$ , уд. рефракция  $R_x = 0,28901$ ,  $R_x M = 87,28$  ( $M = 302$ ).

Для абизетиновой кислоты в спиртовом растворе:

$d_2 = 0,8194$ ,  $i_2 = 59^\circ 35'$  ( $T = 19^\circ$ ),  $n_2 = 1,36662$ ,  $R_2 = 0,27377$ .

Для чистой абизетиновой кислоты:

$p_2 = 4,73\%$ ,  $R_x = 0,29323$ ,  $R_x M = 88,54$ . (Определения Л. М. Каркузакки).

<sup>1</sup> Ružicka, Zbl. 1924, I, 1776; Zbl. 1924, I, 1922; Zbl. 1926, I, 374.

<sup>2</sup> Levy, Bull. d. inst. du Pin. 1930, 44.

<sup>3</sup> Окисление щелочным раствором перманганата ведет к образованию оксикислот. Ružicka, Cbl. 1922, III, 671; Cbl. 1924, I, 1922; Cbl. 1926, I, 374; Levy, Cbl. 1913, I, 2122; Cbl. 1928, I, 2395; Aschan, C. 1923, I, 309; Rouin, Zbl. 1928, II, 2555.

<sup>4</sup> Ружичка для окисления абизетиновой кислоты употреблял 6—24 атомов кислорода. Cbl. 1926, I, 374.



основании изучения продуктов окисления сделать вывод о структурной формуле исследуемой смоляной кислоты.

### Об естественном окислении смоляной кислоты атмосферным кислородом

Давно уже было известно, что снежно-белые кристаллы смоляных кислот при сохранении их на воздухе, особенно быстро на свету, желтеют и теряют способность вновь кристаллизоваться. Поэтому для сохранения вещества в неизменяемом виде кристаллы сплавляют, и в таком виде смоляные кислоты уже не изменяются воздухом.

Кристаллическая смоляная кислота с т. пл.  $138^{\circ}$  одноосновна, так как на нейтрализацию ее идет один эквивалент едкого кали (на 1 г кислоты 0,182 г КОН). При стоянии на свету она окисляется атмосферным кислородом, но основность не меняет. После 8-месячного стояния кислота сильно пожелтела и увеличилась в весе почти на  $10\%$ . На нейтрализацию этой окислившейся смоляной кислоты потребовалось (в расчете на 1 г первоначальной кислоты) — 0,187 г КОН, почти столько же, сколько и для свежее перекристаллизованной кислоты. Значит, основность смоляной кислоты при этом не меняется. Увеличение на  $10\%$  по весу кан раз отвечает присоединению  $O_2$ .

Большое число исследователей (Дюпон,<sup>1</sup> Аскан,<sup>2</sup> Леви,<sup>3</sup> Фаррион,<sup>4</sup> Постовский и Титов,<sup>5</sup> Б. Арбузов<sup>6</sup> и др.) занимались вопросом изменения смоляных кислот атмосферным кислородом, но их интересовал главным образом нелетучий продукт окисления (темная канифоль), а механизма этого окисления в целом они почти не касались. Оказывается однако, что процесс окисления смоляной кислоты воздухом сопровождается не только увеличением в весе, но и параллельным разложением молекулы смоляной кислоты с образованием летучих продуктов. Одним из таких продуктов является, повидимому, вода.

Нами был поставлен такой опыт. Навеска 5,626 г смоляной кислоты в U-образной трубке при протягивании сухого воздуха при комнатной температуре в течение 100 часов увеличилась в весе на 0,2934 г =  $5,2\%$ . За следующие 100 часов прибавка составляла только 0,148 г =  $2,6\%$ .<sup>7</sup> В общем за 200 часов прибавка в приборе равнялась  $7,8\%$  первоначального веса смоляной кислоты.

U-образная трубка с начала опыта была также соединена со взвешенным калиаппаратом с концентрированной  $H_2SO_4$  так, что воздух, пройдя трубку с веществом, промывался далее концентрированной  $H_2SO_4$ . Оказалось, что аппарат с  $H_2SO_4$  дал также привес, равнявшийся в данном опыте 0,195 г. Если это вода, то данное количество ее соответствует 0,0217 г (1,15 атома) водорода, потерянного смоляной кислотой при окислении. Таким образом за счет атмосферного кислорода образовался привес смоляной кислоты, и кроме того покрылась убыль в водороде (всего следовательно  $8,2\%$ ).

В статье „Об анализе живицы“<sup>8</sup> нами опубликовано следующее наблюдение. При высушивании абиетиновой кислоты (и канифоли) в сушильном шкафу при  $100-105^{\circ}$  замечается потемнение (при продолжительном нагревании даже почернение) продукта, причем из канифоли образуются летучие жирные кислоты, среди которых не менее  $76\%$  муравьиной. Весьма вероятно, что кроме воды в только что описанном опыте выделялась и муравьиная кислота, частично поглощаемая прибором с

<sup>1</sup> Dupont, Bull. d'Inst. du Pin. (1928), 205; Dupont et Aillard, Zbl. 1931, I, 605.

<sup>2</sup> Aschan, Ber. 54 (1921), 874.

<sup>3</sup> Dupont et Levy, Bull. d'Inst. du Pin. (1930), 179.

<sup>4</sup> Fahrion, Z. an. Ch. 1907 (20), 356.

<sup>5</sup> Журн. Хим. Пром. 1929, № 2, стр. 85.

<sup>6</sup> Ж. Р. Х. О. 60, 707 (1928).

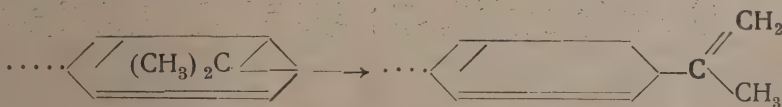
<sup>7</sup> Автокатализа таким образом не наблюдается. См. Dupont et Levy, Bull. d'Inst. du Pin. 1930, № 8, 179.

П. С. Пищимука и Л. И. Каркузаки, Лесохим. промышл. 1934, 20.

концентрированной серной кислотой и возможно частично разлагаемая последней. Это основание предполагать, что муравьиная, а также и другие летучие кислоты выделяются в более или менее значительном количестве лишь при обработке продукта окисления воздухом и водяным паром, так как кислотный эквивалент продукта окисления мало разнится от эквивалента неизменной, неокислившейся кислоты, муравьиная кислота, даже будучи примешена в незначительном количестве, должна сильно повысить кислотность продукта.

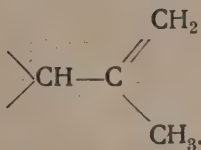
Как будет показано ниже, смоляная кислота (а также и абиетиновая), как только что было описано, очень легко окисляющиеся атмосферным кислородом, трудно поддаются окисляющему действию даже горячей концентрированной  $\text{HNO}_3$ .<sup>1</sup> Интересно сопоставить, что таково же отношение к воздуху и окислителям и  $\Delta$ -каренов. По свидетельству Дюпона<sup>2</sup> и Симонсена  $\Delta$ -карен очень быстро поглощает кислород, но в то же время хромовой смесью не окисляется. Поэтому исключена возможность, что в молекуле абиетиновой кислоты изопропильная группа не свободна, а образует четвертое трехчленное кольцо, как известно, относительно непрочное (ср. например изомеризацию  $\Delta$ -каренов в силвестрен).

При размыкании этого трехчленного кольца должна образоваться новая двойная связь уже в боковой цепи:



Допущение нахождения в молекуле абиетиновой кислоты четвертого циклопропанового кольца, способного при изомеризации образовать боковую ненасыщенную группу, объяснило бы ряд фактов, которые трудно, или же невозможно согласовать формулой Л. Ружички, а именно: образование полученного Ружичкой триониды абиетиновой кислоты, факт присоединения к молекуле канифоли (абиетиновая кислота) 3 мол. хлорида, наблюдавшийся Грюном (см. выше), отщепление одного атомарного атома в виде метилмеркаптана при нагревании абиетиновой кислоты с серой (Ружичка) и в виде  $\text{CH}_4$  при нагревании с никкелевой пемзой (Вестерберг), а также наблюдаемый нами факт обильного образования при окислении воздухом смоляной кислоты муравьиной кислоты.

Все эти явления логически увязываются при допущении в молекуле абиетиновой кислоты двойной связи именно в боковой цепи, как например у силвестрена (или дипентена):



Легко отщепляющийся атом углерода — очевидно углерод группы  $\text{CH}_2$ .

Образование при нагревании абиетиновой кислоты с серой до  $250^\circ$  и с никкелевой пемзой до  $400^\circ$  ретена и октогидроретена несколько не противоречит предполагаемой формуле, так как в условиях опытов вне всякого сомнения должно происходить и частичное восстановление ненасыщенной боковой цепи в насыщенную изопропильную.

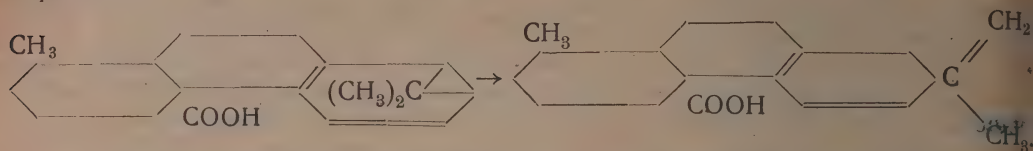
<sup>1</sup> Для того, чтобы быть уверенным в том, что продукт нитрования смоляной кислоты содержит последней, он намачивался на несколько минут в концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Окисления не происходило.

<sup>2</sup> Дюпон, Терпентинные масла. 1931 г., стр. 220.



С другой стороны, допущение такого строения абиединовой кислоты связал бы аналогию в структурных формулах  $\Delta$ -каренов и абиединовой кислоты с аналогичным отношением этих веществ к кислороду воздуха (нестойкость), с одной стороны, и окислителям (стойкость), с другой.

В таком случае формула абиединовой кислоты должна принять такой примерно вид:



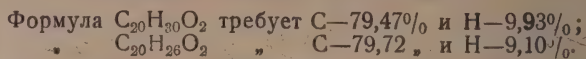
Таким образом предлагаемая нами структурная формула абиединовой кислоты содержит на одну метильную группу и два водородных атома меньше, чем в формуле Ружички; зато она вводит вместо изопропильной группы новое трехчленное кольцо. Состав кислоты выразится таким образом формулой  $C_{19}H_{26}O_2$ .

Многие авторы, изучавшие свойства соляных кислот, указывают, между прочим, на способность их поглощать воду и органические растворители. Так, Пауль<sup>1</sup> нашел, что канифоль (сплавленная смоляная кислота) поглощает спирт, эфир, керосин и др. вещества. Дюпон и Дюбур<sup>2</sup> получили безводную абиединовую кислоту нагреванием обыкновенной с т. пл.  $173^\circ$  в вакууме при  $180^\circ$ . Эта обезвоженная абиединовая кислота из безводных растворителей кристаллизовалась в иглах с т. пл.  $151^\circ$ — $153^\circ$ , а из водосодержащих с т. пл.  $173^\circ$ . Поэтому для абиединовой кислоты с т. пл.  $173^\circ$  авторы принимают формулу гидрата 3—4  $C_{20}H_{30}O_2 \cdot H_2O$ .

Мало однако вероятно, чтобы абиединовая кислота имела больше сродства к воде, в которой она абсолютно нерастворима, чем к органическим растворителям. Вероятнее другое предположение, что кислота с т. пл.  $151^\circ$ — $153^\circ$  является не чистой кислотой, а кислотой, поглотившей растворитель (спирт, ацетон). Это может быть объяснена пониженная более чем на  $20^\circ$  температура плавления.

Таким образом элементарный анализ свежеперекристаллизованной кислоты не может гарантировать точных цифр. С другой стороны при длительном высушивании происходит окисление, сопровождающееся появлением летучих органических кислот, особенно же муравьиной. Последняя, как низко молекулярная, даже присутствуя в небольших количествах, должна заметно повысить эквивалент смоляной кислоты при ее титровании щелочью.

Приводя эти соображения, я хочу сказать, что в виду столь значительной неустойчивости смоляных кислот и их способности удерживать в своих кристаллах растворители, элементарный анализ и определение эквивалентного веса кислоты титрованием не могут явиться решающим фактором в выборе между тремя близкими формулами для абиединовой (смоляной) кислоты:



Как известно, ряд старых авторов: Мали,<sup>3</sup> Мах,<sup>4</sup> Эммерлинг<sup>5</sup> и др. а из новых Мадинавейтия<sup>6</sup> для абиединовой кислоты принимают формулу  $C_{19}H_{28}O_2$  (другими словами: боковые цепи — изопропильная и одна метильная). Для кристаллического нитропродукта Дюбур<sup>7</sup> дает состав —  $C_{19}H_{26}(NO_2)_2O_2$  — вещества также с 19 атомами углерода.

<sup>1</sup> Paul, Cbl. 1915, I, 189.

<sup>2</sup> Dupon et Dubourg, Zbl. 1928, II, 1434.

<sup>3</sup> Maly, Lieb. Ann. 129, 102; J. 1861, 389.

<sup>4</sup> Mach, Mon. 14, 190.

<sup>5</sup> Emmerling, Ber. 12, 1441.

<sup>6</sup> Madinaveitia, Zbl. 1923, II, 759.

<sup>7</sup> Dubourg, Cbl. 1928, I, 341.

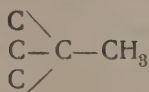


Ввести новый углеродный атом в молекулу абиэтиновой кислоты в виде  $\text{CH}_3$ -группы <sup>1</sup> пришлось для того, чтобы объяснить одновременное появление при дегидрировании с помощью серы ретена и метилмеркаптана. Это имело бы основание только в том случае, если бы ретен и меркаптан получились при этой реакции количественно. Я не имел возможности познакомиться с работами Л. Ружички по оригиналу, мне они известны лишь по рефератам, но можно допустить, что количественных выходов Ружичка не имел. Тсукамото <sup>2</sup> при перегонке абиэтиновой кислоты с активированным углем при условиях, близких к опыту Вестерберга и Ружички, получил: ретен, антрацен, фенантрен, метан, водород, пропен и вне всякого сомнения еще и смолистый остаток, так что неопределенная

$\text{CH}_2$   
 группа  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$  при восстановлении в условиях опыта Ружички могла дать изопро-

пиловую группу ретена и частью отщепить группу  $\text{CH}_3$  в виде меркаптана. То же относится и к образованию при перегонке абиэтиновой кислоты с никелевой пемзой этана.

То обстоятельство, что при дегидрировании абиэтиновой кислоты нагреванием с серой из двухметильных групп одного и того же кольца только одна отщепляется в виде метилмеркаптана, Ружичка <sup>3</sup> ставит в связь с особым положением этой группы, а именно нахождением ее при третичном углеродном атоме:



Нам кажется более вероятным, что отщепляется углерод метиленовой группы, входящий при этиленовой связи в боковой цепи, тем более, что других фактов, указывающих на непрочность связи метильных групп с третичным углеродом, как таковых не имеется.

Поступило в Редакцию  
 10 сентября 1934 г.

<sup>1</sup> Ružicka, Cbl. 1922, III, 671; Tschirch, Cbl. 1923, I, 957.

<sup>2</sup> Tsukamoto, Cbl. 1929, I, 1101.

<sup>3</sup> Ružicka, Cbl. 1922, III, 671.

О ПРОДУКТЕ НИТРОВАНИЯ СМОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ *Pinus silvestris*

## Сообщение II

П. С. Пищимука

Лаборатория органической химии Харьковского сельскохозяйственного института

Канифоль, а также полученная из нее абиезиновая кислота (и смоляные кислоты) легко нитруются даже разбавленной азотной кислотой. Первым, кто описал это явление, был Пауль,<sup>1</sup> получивший из канифоли и азотной кислоты продукт с т. пл. 120—125°. После обработки водой продукт плавился 135—136°. Продукт растворяется в соде. Из раствора хлористый натрий осаждает соль. Из фильтрата соляная кислота выделяет новые кислоты, повидимому, продукты окисления канифоли.

Спустя 3 года после этой краткой и, кстати, очень неопределенной заметки Пауля, этим вопросом занялся Истерфильд,<sup>2</sup> нитровавший канифоль концентрированной  $\text{HNO}_3$  в уксусно-кислом растворе.

Более подробно исследовал реакцию нитрования абиезиновой кислоты Иогансен, получивший при нитровании дымящей  $\text{HNO}_3$  канифоли (т. пл. 168—173°) не выше 10° белые иголки (из спирта) нитропродукта с т. пл. 178—184° в количестве около 15%. Кристаллы светочувствительны и содержат две нитрогруппы. Натриевая и калиевая соли — нерастворимые в воде и петролейном эфире светочувствительные кристаллы. Бариевая соль — желтоватого цвета, также светочувствительна. Серебряная соль — белые кристаллы с т. пл. 220°. Спиртовой раствор нитропродукта, обработанный хлористым водородом, дал этиловый эфир нитропродукта с т. пл. 156—158°. Соответственно метиловый эфир плавился при 178—182°. Нитропродукт давал двойные соединения с нафталином, антраценом, фенантроном и ретеноном.

Дюбур<sup>4</sup> в 1928 г. повторил опыты Иогансена, но не получил продуктов, описанных последним.

Действуя на кипящий спиртовой раствор абиезиновой кислоты концентрированной  $\text{HNO}_3$ , Дюбур получил устойчивые по отношению к свету кристаллы состава  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$  с т. пл. 162—165°. Такое же соединение получается и при нитровании абиезиновой кислоты в растворе ледяной уксусной кислоты. Щелочные соли, а также аммониевая, цинковая и магниевая соли нитрокислоты — не растворимы в воде и органических растворителях. Из спиртовой суспензии натровой соли нитрокислоты и диметилсульфата получен метиловый эфир — кристаллы с т. пл. 135—138°. Кислота не реагирует с бромом и пятихлористым фосфором. При восстановлении цинком в уксусно-кислом растворе получались кристалы с т. пл. 226—228°.

Динитрокислота при обработке дымящейся  $\text{HNO}_3$  давала тринитропродукт — иголки из спирта с т. пл. 156—158°. Этот продукт по Дюбур у содержит 17 углеродных атомов. Тринитрокислота  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2$  получается из абиезиновой кислоты действием конц.  $\text{HNO}_3$  на раствор ее в четыреххлористом углеороде. Это кристаллы (из спирта) с т. пл. 177—178°. В растворе азотной кислоты содержались кроме того полинитропродукты, выделявшиеся из раствора при разбавлении водой, — желтый, взрывающийся от нагревания порошок. Как видно из приведенного материала, Иогансен и Дюбур дают для нитропродукта и его свойств совершенно несходные данные.

<sup>1</sup> Paul, Zbl. 1915, I, 790.<sup>2</sup> Esterfield, Monit. 1906, 357.<sup>3</sup> Johanson, Zbl. 1918, II, 1028.<sup>4</sup> J. Dubourg, Zbl. 1928, I, 341.



В 1930 г. Гольдблат, Лёви и Бурнет<sup>1</sup> основательно занялись изучением реакции нитрования абиезиновой кислоты. Авторы на 24 опытах выяснили влияние на образование нитропродукта температуры, времени взаимодействия между реагирующими веществами, концентрации и растворителя. Кристаллический нитропродукт получается только при нитровании в растворе ледяной уксусной кислоты (40% выхода) и в кипящем растворе тилового 96%-ного спирта (выход до 40%). Во всех иных растворителях (бензол, нитробензол, четыреххлористый углерод) получались лишь аморфные нитропродукты. Этинитрат с применением небольшого количества  $\text{HNO}_3$  абиезиновой кислоты не нитрует.

Нитрование без растворителя ведет к окислению абиезиновой кислоты и образованию морфных нитропродуктов. Лучший способ — медленное приливание 75 см<sup>3</sup> конц.  $\text{HNO}_3$  (42) к кипящему раствору 100 г абиезиновой кислоты (т. пл. 166°) в 200 см<sup>3</sup> 96%-ного тилового спирта. При последних порциях азотной кислоты происходит бурное вспенивание, выделение окислов азота, углекислоты, и уксусного альдегида. При охлаждении желтого цвета жидкости выпадают иголки с т. пл. 170—171°.  $[\alpha]_D^{20} = 118^\circ$  (0,6% в 96%-ном спирте). Насыщенный раствор азотной кислоты при разбавлении водой и конц.  $\text{HCl}$  дал 75 г желтого морфного осадка. Состав кристаллов такой же, как и у Дюбура —  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$ . Спиртовой раствор  $\text{NaOH}$  дает соль  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Na}$ . Из натриевой соли и диэтилсульфата олучен этиловый эфир с т. пл. 157—158°. Тот же эфир получается нитрованием в спиртовом растворе этилового эфира абиезиновой кислоты. Молекулярный вес в бензоле — 571, этилацетате — 401. Реакция омыления указывает на характер нитросоединения. При каталитическом восстановлении  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Адамс и Шрин) присоединяются — 1,7 атомов водорода. При восстановлении в кислой среде выделяются окислы азота, а в щелочной —  $\text{NH}_3$ . Продукт каталитического восстановления с т. пл. 171—172° выделяет  $\text{NH}_3$  при растворении в горячем спирте и при действии разбавленных щелочей.

Что касается аморфного нитропродукта, то это желтое вещество, мало растворимое в бензине, хлороформе, четыреххлористом углероде. Полное отделение его от кристаллического нитропродукта не удается. В щелочах и  $\text{NH}_3$  растворяется с красным цветом. Из красных растворов  $\text{CO}_2$  выделяет нитропродукт. Анализ: С — 63,5%, Н — 7,83%, N — 6,6%. Квивалент — 365—367. Хлористый ацетил указывает на 0,87 групп  $\text{OH}$ . Водный щелочной раствор адсорбирует кислород. Так, 300 см<sup>3</sup> 3%-ного раствора за 15 минут поглотили 20 см<sup>3</sup> кислорода. 1,8 г в 100 см<sup>3</sup> 1%  $\text{NaOH}$  за 3 дня поглотили 92 см<sup>3</sup> кислорода. При кипячении щелочные растворы пенятся. При восстановлении наблюдаются те же явления, что с кристаллическим нитропродуктом. Коричневое вещество после восстановления цинком уксусно-кислом растворе содержит только половину азота. Если к ацетонному раствору прибавить водный едкий натр, то выделяется светложелтая натриевая соль. Этерификация дает некристаллические продукты.

Как видно из приведенных литературных данных, вопрос о характере этого нитропродукта ни в какой степени не может считаться выясненным.

Объектом нашего исследования был аморфный нитропродукт, при образовании которого не происходило разложения смоляной кислоты, как это констатируется для кристаллического продукта ( $\text{C}_{19}$  вместо  $\text{C}_{20}$  в абиезиновой кислоте).

1. Получение нитропродукта 170 г перекристаллизованной из ацетона выдержанной в вакууме для освобождения от следов растворителя смоляной кислоты (т. пл. 138°) было измельчено в порошок, и последний небольшими порциями поместился в стакан, в котором находился раствор 200 см<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  (1,40) в 100 см<sup>3</sup> воды. До 50° порошок смоляной кислоты не смачивался раствором азотной кислоты, реакция не шла. При 50° же происходило смачивание, и сейчас же начиналась реакция. С небольшим повышением температуры образовывалась сначала черная, затем темнозеленая и наконец желтая спекшаяся на вид масса. Эта масса легко снималась из стакана стеклянной палочкой, и на место ее присыпалась новая порция смоляной кислоты. Нитрование последней порции (так как концентрация  $\text{HNO}_3$  сильно упала) потребовало нагревания до 60°. Выделения каких-либо разнообразных продуктов при реакции не наблюдалось. При обработке водой вязкий сначала нитропродукт рассыпался в желтый порошок. Необычайно трудно отмыть от этого вещества азотную кислоту. Лакмус перестал указывать кислую реакцию промывных вод только после нескольких дней промывания водой на воронке Бюхнера со стеклянной фильтрующей пластинкой. Так как вещество это, как будет впоследствии указано, обладает большой адсорбционной способностью, то мы избегали растворять его в органических растворителях,

<sup>1</sup> Goldblatt, Lövy and Burnett, J. Am. Soc. [52] 5, 2132





Если желтый нитропродукт обработать концентрированной щелочью, то выделяется газ (немного), окрашивающий красную лакмусовую бумажку в синий цвет. Запах щелочного раствора напоминает несколько запах фосфористого водорода. Очевидно концентрированная щелочь вызывает частичное восстановление нитропродукта.

Если желтый нитропродукт растворить в соде или разбавленном едком натре и сейчас же разложить соли азотной кислотой, то выпадает не желтое, а коричневое вещество, обладающее уже новыми свойствами. Так, температура спекания его повышается до  $171^{\circ}$ , вещество теряет способность полностью растворяться в эфире, но целиком растворяется в этиловом спирте.

Что замечательно, так это способность желтого нитропродукта частично растворяться в растворах едкой извести и едкого барита с образованием малиново-красных растворов. С гидратами окиси магния, цинка и стронция также получаются окрашенные растворы. Соответственные же щелочно-земельные соли смоляных кислот, как известно, — в воде нерастворимые белые осадки.

Все попытки закристаллизовать изучаемый нитропродукт и, таким образом, изолировать основное индивидуальное вещество от сопровождающих его (вероятно) примесей, успехом не увенчались. Нами делались попытки расфракционировать составные части нитропродукта (если бы таковые имелись налицо) длительной и многократной обработкой нитропродукта сероуглеродом и четыреххлористым углеродом, в которых небольшие количества нитропродукта растворялись. Однако при отгонке растворителей даже при пониженном давлении происходило заметное изменение нитропродукта, почему эти попытки были нами оставлены. Делались также попытки фракционированного осаждения сероуглеродом из эфирного раствора. Но и здесь мы столкнулись с необходимостью отгонки растворителя, вызывавшей то же явление разложения нитропродукта. Все операции с последним мы стремились производить, избегая его нагревания.

То обстоятельство, что одинаковый по видимому продукт, содержащий атома азота, получался при различных методах его приготовления,<sup>1</sup> давало известное основание считать его более или менее однородным. Этот продукт подвергался по возможности всестороннему изучению.

### Установление кислотности нитропродукта

Как было указано выше, при осторожном нитровании смоляной кислоты замечалось выделения окислов азота, следовательно, реакция окисления с образованием новых карбоксильных групп таким образом не имела места. Смоляная кислота<sup>2</sup> является одноосновной кислотой, следовательно надо было ожидать, что нитропродукт будет также одноосновной кислотой. Оказалось однако, что нитропродукт потребляет для нейтрализации щелочи более, чем требует одноосновная кислота. Приводим несколько опытов титрования нитропродукта метилатом натрия.

1. 6,4218 г сухого нитропродукта потребовали для превращения в среднюю соль (в виде фенолфталеину и метилоранжу) 0,7105 г натрия (в виде метилата). Принимая молекулярный вес нитропродукта на основании анализа равным 440, получаем на нейтрализацию такой зам-молекулы 47,1 г натрия, т. е.

$$\frac{47,1}{23} = 2,05 \text{ г атома натрия.}$$

2. В другом опыте на нейтрализацию 0,5136 г потребовалось 0,05717 г натрия (также в виде метилата) по фенолфталеину. Это количество натрия соответствует 2,13 г атома.

3. На ту же навеску нитропродукта потреблено 0,05145 г натрия по лакмусу, т. е. 1,92 г атомов. Совершенно подобные результаты дает и титрование спиртовым раствором едкого натра.

<sup>1</sup> При обязательном условии не допускать окисления продукта. Последнее обнаруживается появлением окрашенных паров азотных окислов.

<sup>2</sup> Смоляная кислота при действии  $\text{HNO}_3$  вероятно предварительно изомеризуется в биэтиновую.



Нитропродукт, связывающий два эквивалента щелочи (едкий натр), очевидно двуосновная кислота.

Если принять во внимание указанную выше способность нитропродукта с гидратами окиси кальция, бария и других щелочно-земельных металлов давать растворимые в воде ярко окрашенные соли, то придется допустить, поскольку щелочноземельные соли абиэтиновой кислоты нерастворимые осадки белого цвета, что вторая кислая группа (одна карбоксильная — та, что у смоляной (абиэтиновой кислоты) образована при посредстве атома азота, быть может, подобно псевдокислотам из первичных или вторичных нитросоединений.

Попытки приготовить однометаллическую натриевую соль нитропродукта не удались. При прибавлении половины потребного для нейтрализации нитрокислоты количества спиртовой щелочи образуется двуметаллическая соль, а половина кислоты остается неизменной. Если получившийся от смешения эквивалентных количеств нитропродукта и щелочи продукт вылить в воду, то соль растворяется, а свободная кислота дает нерастворимый осадок. Осадок этот иногда представляет собой весьма стойкую суспензию, которую удастся однако легко скоагулировать прибавлением селитры.

Для приготовления натриевой соли для анализа было поступлено таким образом. Водный раствор NaOH обрабатывался избытком нитропродукта. Не вошедший в реакцию и нерастворимый в воде нитропродукт отфильтровывался. Раствор натриевой соли в вакуум-эксикаторе выдерживался до полной потери воды. Красный твердый порошок анализировался:

$$\begin{aligned} 0,6690 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 &= 0,2070 \text{ г } \% \text{ Na } 9,83 \\ 1,0300 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 &= 0,28 \cdot 0 \text{ г } \% \text{ Na } 9,06 \\ \text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9\text{Na}_2. &\text{Вычислено } \% \text{ Na } 9,50 \end{aligned}$$

Двунатриевая соль легко растворима в воде и в метиловом спирте, трудно растворима в абсолютном этиловом.

Была сделана также попытка электрометрического титрования нитропродукта едким натром (хингидронный электрод). Отчет по капиллярному электрометру производился сейчас же после смешения спиртового раствора кислоты со щелочью (водной). Нейтрализация наступала однако уже при одном эквиваленте щелочи. Опыт очевидно надо повторить с учетом скорости реакции нейтрализации. Возможно, что для нейтрализации второй кислой группы требуется более продолжительное время.

Растворенная в воде натриевая соль от прибавления азотно- или уксусно-свинцовой соли дает оранжево-красный осадок свинцовой соли нитрокислоты. Отфильтрованный, промытый и высушенный на холоду осадок подвергался еще обработке метиловым спиртом, хлороформом или ацетоном, извлекавшими некоторое количество окрашенного вещества, а высушенный остаток анализировался:<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} 0,2225 \text{ г } \text{PbSO}_4 &= 0,1240 \text{ г } \% \text{ Pb } = 33,50 \\ 0,1780 \text{ " } & \quad 0,0796 \text{ г } \% \text{ " } = 30,51 \\ 7,1780 \text{ " } & \quad 0,0966 \text{ г } \% \text{ " } = 33,20 \\ 0,1954 \text{ " } & \quad 0,0938 \text{ г } \% \text{ " } = 32,70 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{Среднее } \% \text{ Pb } = 32,50 \\ \text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9\text{Pb} (645). &\text{Вычислено } \% \text{ Pb } = 32,1 \end{aligned}$$

Нитропродукт растворяется с красным цветом в одном аммиаке, причем одновременно выпадает нерастворимый в воде коричневый осадок. Растворяется также нитропродукт в углекислых щелочах и даже отчасти разлагает карбонаты кальция.

<sup>1</sup> Таким же точно образом были изолированы сухие щелочноземельные соли — вещества темнокрасного цвета.

<sup>2</sup> Навески от разных опытов.



и бария. Из щелочноземельных красных растворов  $\text{CO}_2$  частично выделяет нитрокислоту. Нитрокислота, выделенная из растворов угольной или азотной кислотой, представляет уже не желтое, а красное вещество, более устойчивое по отношению к нагреванию, чем желтое. Повидимому этот изомер желтого нитропродукта, так как содержит столько же азота, сколько и последний.

Аммиачный раствор нитропродукта дает с хлоридами кальция и бария малиново-красные растворы. Сгустить эти растворы выпариванием в вакууме не удастся, так как растворы сильно пенятся, что замечено уже было прежними исследователями.

Азот в нитропродуктах находится, очевидно, не в виде двух нитрогрупп. Как было указано ранее, и Дюбур и Гольдблат с сотрудниками, получившие и изучившие кристаллический и аморфный продукты нитрования канифоли, приписали им характер динитросоединений, хотя сами же констатировали, что при восстановлении в кислой среде выделяются окислы азота, а в щелочной — аммиак, причем остаток содержит всего один атом азота. Нитросоединения же, как известно, не обладают такой способностью.

Желтый нитропродукт, как нами было описано выше, при температуре около  $130^\circ$  спекается. При этом происходит выделение азотсодержащих газов, и разложение их происходит довольно бурно. Это именно обстоятельство чрезвычайно затрудняет определение в веществе азота по Дюма. Всегда получается слишком много азота, и газ, измеряемый в эвдиометрической трубке, всегда явно пахнет окислами азота. Лишь при чрезвычайно осторожной и напряженной работе удалось получить для азота цифры, приведенные в начале статьи.

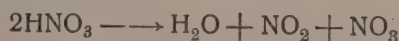
Метод определения азота каталитическим восстановлением по Термеллену оказался непригодным, так как производные абизетиновой кислоты при термическом разложении образуют много сажи, адсорбирующей аммиак, образующийся при восстановлении азота нитропродукта.

Мы пытались определить количество азота в нитропродукте, пользуясь методом Сиверта — отгонкой аммиака в титрованную серную кислоту при восстановлении вещества смесью железного и цинкового порошков в едком натре. Оказалось, что восстановление азота нитропродукта и отгонка аммиака происходят, но только чрезвычайно медленно; приходится перегонять массу воды, а восстановление и выделение аммиака все еще не заканчивается.

0,686 г нитропродукта при кипячении около 8 часов выделили около 4% азота в виде аммиака. В другом случае 0,57 г — 3,8% азота. Способ Сиверта при большой массе перегонявшейся воды становился естественно мало точным. Вместе с тем очевидно, что восстановление и отщепление азота из молекулы нитропродукта в данных условиях происходит медленно и с большим трудом.

На неравноценность обоих остатков азотной кислоты, вошедших в молекулу смоляной кислоты при нитровании, указывает также следующий факт. При анализе нитропродукта по Дюма, при очень осторожном нагревании навески происходит спокойное выделение окисла половины газообразного азота; выделение же второй половины происходит весьма бурно, почти со взрывом. Эта вторая фаза разложения нитропродукта и является постоянным источником получения при анализе слишком высоких цифр для азота ( $\text{NO}_2$ ).

В связи с особенным характером одного из азотных атомов в нитропродукте находится очевидно и факт образования стойких окрашенных щелочно-земельных солей за счет образовавшейся при нитровании новой кислотной группы. В дальнейшем изложении будут приведены соображения о возможности разложения азотной кислоты по следующей схеме:



присоединения групп  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  по этиленовой связи смоляной кислоты. Там же будет сделана попытка объяснить вхождение в молекулу нитропродукта молекулы кислорода и потерю смоляной кислотой двух атомов водорода (как это явствует в данных анализа нитропродукта).

## Изменение нитропродукта от нагревания на воздухе

Нитропродукт при комнатной температуре в течение нескольких месяцев остается, повидимому, без изменения, но при нагревании до сравнительно невысокой температуры с ним происходят изменения количественного порядка. Вес нитропродукта, помещенного в U-образную трубку, через которую аспирантом протигивается сухой воздух, сначала уменьшается, затем убыль приостанавливается, иногда замечается небольшое увеличение в весе. В то же время прибор с концентрированной серной кислотой, куда поступают продукты реакции и где они частично связываются серной кислотой, непрерывно дает привес, достигающий довольно значительных размеров.

Следующий опыт иллюстрирует соотношение между потерей в весе вещества и прибылью в весе калиаппарата с серной кислотой, куда поступают летучие продукты реакции. Опыт велся при  $60^\circ$  в струе высушенного воздуха.

Время	Убыль в веществе	Прибыль в поглотителе с $H_2SO_4$
4 ч.	0,0036 г	0,0092 г
6	0,0002	0,0163
4,5	0,0004	0,0062
5	0,0014	0,0199
6	0,0000	0,0051
6	0,0001	0,0143
5	0,0004	0,0054
6	0,0004	0,0046
6	0,0000	0,0044
5,5	0,0000	0,0120
54 ч.	0,0065 г	0,0974 г — 2,4% от веса нитропродукта

Наибольшая убыль в веществе произошла за первые 4 часа. Очевидно за это время выделилась главным образом гигроскопическая вода. Очевидно также, что убыль вещества, являющаяся причиной прибыли поглотителя серной кислотой, компенсируется чем-то из воздуха (вероятнее всего кислородом, так как воздух освобождался перед поступлением в прибор и от паров воды и от углекислоты). Как видим, в общем итоге прибыль в поглотителе  $H_2SO_4$  превышает убыль в веществе в 14 слишком раз. По всей вероятности происходит окисление нитропродукта воздухом, и привес в  $H_2SO_4$  является главным образом образовавшейся при окислении нитропродукта водой. Вода эта содержит вещество (или вещества) выделяющие из KJ — иод и обесцвечивающие перманганат. Это вещество не является перекисью водорода, так как не образуют надокиси хрома (качественная реакция на  $H_2O_2$ ); оно также не азотная кислота, так как не дает цветной реакции с дифениламиноом, но повидимому азотистая, так как со смесью  $\alpha$ -нафтиламина и сульфаниловой кислоты дает розовое окрашивание (хотя и слабое).

В новом опыте после калиаппарата с конц.  $H_2SO_4$  был включен еще аппарат с конц. KOH. Навеска высушенной предварительно нитрокислоты 3,747 г. Пропускание сухого воздуха при  $60^\circ$  производилась в течение 80 часов. Убыль нитропродукта за это время составляла 0,0171 г = 0,47%. Прибыль в приборе с  $H_2SO_4$  достигла 0,0560 = 0,5%, а прибыль в приборе с KOH 0,804 — 2,01% от веса нитропродукта. Общая прибыль таким образом 3,6%, при потере в весе 0,47%.

Как видим, здесь происходит нечто подобное тому, что и с окислением атмосферным кислородом кристаллической смоляной кислоты — частичное окисление вещества с выделением летучих продуктов окисления.

## Определение двойных связей в нитропродукте

Две навески нитропродукта были обработаны спиртовым раствором бромной воды 0,2 н. раствора хлорида так, как это было описано при смоляной кислоте



Первая навеска за 12 часов потребила 0,14 атома иода, а вторая за 12 суток—0,33 атома (в пересчете на грамм-молекулу). Этот факт может иметь двойного рода объяснение: или же двойные связи уничтожились при присоединении азотной кислоты по одной и кислорода по другой, или же они остались, но соседство с двойными связями отрицательных, содержащих азот и кислород, групп делает их неспособными к присоединению хлориода. Первое предположение нам кажется более вероятным.

#### Отношение нитропродукта к восстановителям

Нитропродукт из водных растворов иодоводорода выделяет иод. Реакция эта нами была изучена в количественном отношении. Два параллельных опыта были поставлены таким образом. По 0,7925 г нитропродукта было растворено в 25 см<sup>3</sup> метилового спирта, и растворы были вылиты в колбы, содержащие по 1/2 л воды. Куда же прибавлено по 40 см<sup>3</sup> раствора HJ, содержавшего по 0,65 г J<sub>2</sub>. Колба № 1 оставалась на свету, а колба № 2 содержалась в темном месте. Обе колбы выдерживались при одинаковой температуре. Выделявшийся при реакции иод ежедневно оттитровывался 0,1 н. раствором гипосульфита. В течение около 4 месяцев было произведено около сотни титрований. Наблюдалось непрерывное и довольно постоянное убывание скорости выделения иода по мере продолжения опыта. Данные за 10 дней суммировались. Иод выделения иода по декадам можно видеть из таблицы.

Колба № 2 первые 20 дней оставалась в темноте и, как показывает таблица, выделение иода составляет только 77% от того количества иода, которое выделилось на свету. После 20 дней колба эта была выставлена на свет, и выделение иода

Декады	см <sup>3</sup> раствора гипосульфита, пошедшие на титрование выделившегося иода		Примечание
	Колба № 1	Колба № 2	
I	24,0	16,0	В темноте
II	7,4	8,4	
III	9,0	14,4	
IV	7,9	10,0	
V	4,9	6,0	
VI	5,8	5,7	За 5 дней
VII	2,3	1,7	
VIII	5,5	5,0	
IX	2,3	2,0	
X	0,8	0,8	За 20 дней
XI	0,9	2,5	

72,0 см<sup>3</sup>      72,0 см<sup>3</sup>

ней стало происходить первое время даже энергичнее, чем в колбе № 1, и через 10 дней скорость выделения иода в обеих колбах сравнялась. Действие света чрезвычайно наглядно обнаруживалось появлением фиолетового окрашивания (иод-ражмал) частей суспензии нитропродукта, обращенных к свету, в то время как противоположная свету сторона нитропродукта оставалась желтой. Если пересчитать 72 см<sup>3</sup> гипосульфита на иод, то получим на 0,7925 г нитропродукта 0,9144 г выделенного иода. Так как иодоводорода в HJ было взято меньше (0,65 г), то очевидно, что иодоводород вытеснялся и из иодистого натрия, который образовался при титровании иода гипосульфитом.

После выделения указанного выше количества иода желтые осадки нитропродукта уже не изменяли своего цвета в течение трех месяцев. Реакция очевидно закончилась. Если принять молекулярный вес нитропродукта равным 440, то количество выделенного иода составит 507,7 г, т. е. 2J<sub>2</sub> (2 молекулы J<sub>2</sub> = 508 г).

Постовский и Титов<sup>1</sup> указывают, что канифоль и абизетиновая кислота, растворяясь в щелочной среде, на воздухе дают вызывающее потемнение канифоли перекиси оксикислоты. Перекиси эти выделяют иод из иодистого калия.

Нитропродукт, как в сухом состоянии, так и в спиртовом растворе, окисляет также сероводород, выделяя из последнего серу. Сернистый газ в смеси с воздухом окисляется нитропродуктом в серную кислоту. В этом отношении исследуемый нитропродукт действует также подобно перекисям.

<sup>1</sup> Журн. хим. пром. 1929, № 2, стр. 85.



Перекисный характер нитропродукта проливает некоторый свет на строение его молекулы и особенности его реакций. Так как смоляная кислота имеет две этиленовые (притом неравноценные) двойные связи, то весьма вероятно, что при нитровании по одной из них к углеродным атомам присоединяются элементы азотной кислоты  $\text{NO}_2$  и  $\text{OH}$ . Образовавшаяся таким образом оксинитрокислота в условиях опыта (конц.  $\text{HNO}_3$ ) несомненно должна дать соответствующий нитрат. Отсюда и различие в двух содержащих азот группах ( $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}_3$ ). Взаимное влияние этих групп сказывается, во-первых, в том, что за счет нитрогруппы образуются весьма устойчивые, растворимые в воде соли щелочноземельных металлов (соли псевдокислот по Ганцшу). С другой стороны нитрогруппа тормозит реакции омыления — нитратная группа устойчива не только по отношению к воде, но даже в известной степени и к щелочам. Это представление о возможности образования, способного переходить в псевдокислоту, нитропродукта вполне увязывается со структурной формулой, предложенной Л. Ружичкой, в том случае, когда нитрогруппа становится к углероду (8).<sup>1</sup>

С другой стороны нитросоединение, способное превращаться в псевдокислоту может образоваться и за счет этиленовой связи и в открытой цепи. В сильвестрене, например, как известно, одна из этиленовых связей имеет именно такой характер, а, как было указано мною выше, некоторые особенности смоляных кислот, в частности различное их отношение к окислителям и атмосферному кислороду, позволяют сблизить их по характеру строения колец с каренами. А как раз карены могут при разрыве трехчленного кольца образовывать этиленовую связь в боковой (изопропильной) цепи (как у сильвестрена).

С вхождением в молекулу смоляной кислоты групп нитро- и нитратной вступает 5 атомов кислорода. Анализ не обнаруживает в нитропродукте 7 новых кислородных атомов. Как было указано выше, под влиянием атмосферного кислорода смоляная кислота окисляется увеличиваясь в весе приблизительно на 10%, что как раз соответствует вступлению в молекулу двух атомов кислорода. Этот продукт окисления, как показал Фарион,<sup>2</sup> имеет характер перекиси и выделяет иод из йодидов. Таким образом естественно допустить, что в процессе приготовления нитропродукта нитрат нитрокислоты поглотил из воздуха еще молекулу кислорода (окисляющее действие азотной кислоты исключается, так как при процессе нитрования совершенно не было обнаружено продуктов раскисления азотной кислоты) и образовал таким образом соответствующую перекись, которая и обнаруживает себя только что нами описанными реакциями.

Я далек от мысли считать проводимые мной соображения о строении изучаемого нитропродукта за абсолютно убедительные, так как уже сама аморфная природа нитропродукта дает известное право сомневаться в его чистоте и индивидуальности; поэтому и все приводимые рассуждения в известной мере являются только предположениями более или менее правдоподобными.

### Адсорбционная способность нитропродукта

Желтый нитропродукт обладает способностью в более или менее значительном количестве поглощать газообразные вещества и пары летучих жидкостей, сгущая их в себе и расплываясь в поглощенной жидкости. Из газообразных веществ совершенно не поглощаются окись углерода и ацетилен. Газообразный хлористый водород при комнатной температуре поглощается желтым нитропродуктом в количестве 2,3% от веса последнего. При очень продолжительном протягивании сухого воздуха через U-образную трубку с поглощенным нитропродуктом хлороводорода выделения  $\text{HCl}$  не происходило. Если при этом образовалось химическое соединение нитропродукта с  $\text{HCl}$ , то вероятная формула его  $4\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_9 \cdot \text{HCl}$  (2%  $\text{Cl}$ )

<sup>1</sup> См. формулы предыдущей статьи.

<sup>2</sup> Fährig, Ber., 54, 1944, 1921.

Найдено по анализу Cl — 2,23%. Является ли HCl адсорбированным или же химически связанным, неизвестно. Абиэтиновая кислота, как известно, HCl не связывает.

Серный эфир, сероуглерод, метиловый и этиловый спирты, ацетон и уксусно-метиловый эфир поглощаются в значительном количестве нитропродуктом из насыщенной парами этих жидкостей атмосферы, но при сохранении таких конденсатов в вакуум-эксикаторе с поглощающими веществами в виде стружек парафина или вазелинового масла поглощенные вещества полностью удаляются из нитропродукта, хотя для этого иногда требуется время, измеряемое несколькими месяцами. В эксикатор ставились плоские кристаллизационные чашки с навесками нитропродукта. Рядом ставились такие же чашки с избытком того вещества, поглощаемость паров которого определялась. Чашки с нитропродуктом периодически (обыкновенно через день) взвешивались. Когда наступал максимум поглощения, чашки с летучими веществами удалялись, а на их место ставились парафин или вазелиновое масло. Снова производились ежедневные взвешивания, пока еще наблюдалось изменение веса нитропродукта. Тогда вещества, имевшие консистенцию и вид застывшего красного лака, измельчались, причем тщательно избегались потери. Если же такие происходили, то путем вычисления вносилась необходимая поправка на первоначальное взятое количество нитропродукта, и наблюдение над потерей поглощенных веществ продолжалось до тех пор, пока порошки более не изменялись в весе.<sup>1</sup> Ижеприводимая табличка показывает, сколько один моль нитропродукта (440) поглощал из атмосферы и сгущал в себе молей различных веществ и по истечении какого времени поглощенные вещества полностью удалялись, поглощаясь в вакууме (20 мм) парафином или вазелиновым маслом.

Адсорбаты	Число молей поглощенных веществ на 1 моль нитропродукта	Полная потеря за
CS <sub>2</sub>	1,1	12 дней
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	2,02	2 мес.
CH <sub>3</sub> OH	2,9	25 дней
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1,8	6 мес.
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	3,22	6 "
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,68	7 "

Легче всего удаляется сероуглерод, а затем метиловый спирт, почему последний и применялся нами как растворитель для очистки нитросоединения от твердых примесей, в спирте нерастворимых.

Бензол, хлороформ и уксусная кислота полностью не удаляются даже и по истечении двух лет.

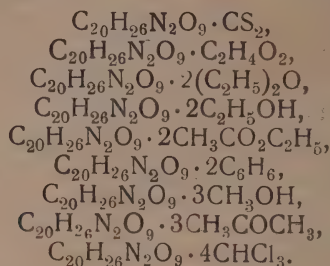
Адсорбаты	Молей поглощаемого вещества	Молей, оставшихся в нитропродукте
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,89	0,20
CHCl <sub>3</sub>	4,1	0,22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,2	0,19

Особенно колоссальное количество поглотил нитропродукт паров пиперидина. Один моль нитропродукта связал 30,5 молей пиперидина. Для облегчения испарения пиперидина воздух в эксикаторе, где производился опыт, эвакуировался до 20 мм давления.

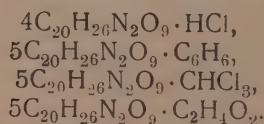
<sup>1</sup> Экспериментальную работу по адсорбции нитропродукта вела М. Г. Силенок.



Опыты эти имели целью, во-первых, выяснить, можно ли пользоваться при работе с нитропродуктом растворителями, в особенности в тех случаях, когда имелся в виду анализ; во-вторых, мы пытались установить, не образуют ли поглощаемые нитропродуктом вещества молекулярных соединений с последним. Если принять, что методика работы не может обеспечить очень точного учета количества поглощенных веществ, то, округлив цифры для последних, мы получим такие соединения:



А для продуктов с прочно удержанными поглощенными веществами получим



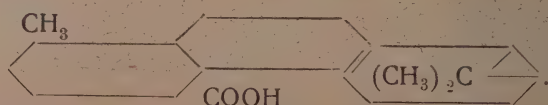
И, в-третьих, такие же наблюдения над адсорбционной способностью по отношению к указанным растворителям были произведены над изомеризованным под действием щелочей нитропродуктом (коричневым). Выяснилось, что последний совершенно иначе относится к парам растворителей, удерживая их с несравненно большей силой. Этому вопросу мы думаем посвятить особую статью.

### Выводы

1. При нагревании смоляной кислоты в твердом виде или в растворе происходит ее изомеризация, при чем сильно левое ее вращение постепенно переходит в правое, достигая предельной величины  $+62^\circ$  (в бензоле), а при дальнейшем нагревании снова снижается, делаясь устойчивым при  $[\alpha]_D = +8^\circ, +9^\circ$ . Роль атмосферного кислорода, если только последний оказывает какое-либо влияние на изомеризацию, — каталитическая.

2. Ряд особенностей в реакциях смоляной (и абиэтиновой) кислот: легкая окисляемость атмосферным кислородом и, наоборот, устойчивость к действию окислителей, отщепление одного углеродного атома в виде муравьиной кислоты при окислении смоляной кислоты воздухом, в виде метана при нагревании с никкелевой пемзой, в виде метилмеркаптана при нагревании с серой, а также факт существования триозонида и шестииодистой абиэтиновой кислоты — не могут найти объяснения в формуле абиэтиновой кислоты, данной Л. Ружичкой, формуле, считаемой наиболее достоверной.

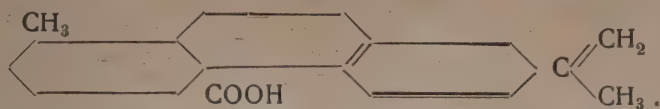
3. Формулой, более или менее удовлетворительно объясняющей вышеперечисленные явления, могла бы служить такая (с новым циклопропановым кольцом):



Кислота такого строения при изомеризации (при действии озона, атмосферного



кислорода и быть может других агентов) способна переходить в систему из трех колец фенантрена с одной непредельной боковой цепью (с тремя атомами углерода):



4. Такое допущение, удовлетворительно объясняющее выше приведенные факты, не стоит в противоречии с фактом образования из абиетиновой кислоты пентена и октогидроретена, так как в условиях образования последних неизбежны восстановительные процессы, в результате которых непредельная боковая цепь перейдет в предельную (изопропиловую).

5. Результатом этого допущения явится также необходимость внесения поправки формулу состава смоляной (и абиетиновой) кислоты:  $C_{19}H_{26}O_2$  вместо  $C_{20}H_{30}O_2$ .

6. Нитрование смоляной кислоты без растворителя или в лигроином растворе имеет следствием присоединение по одной из двух связей элементов  $HNO_3$  с образованием оксинитросмоляной (оксинитроабиетиновой) кислоты. Последние в условиях опыта (избыток конц.  $HNO_3$ ) превращаются в азотные эфиры нитрокислот.

7. Нитроэфир, поглощая из атмосферы молекулу кислорода (вероятно по углой двойной связи), (третья двойная связь по мнению многих авторов пассивна), превращается в аморфный продукт, обладающий характером перекиси.

8. Превратившийся в перекись эфир нитрокислоты образует устойчивые растворимые в воде (красного цвета) аммиачную, щелочные и щелочноземельные соли, как двуосновная кислота. Повидимому нитратный эфир нитрокислоты при образовании солей при действии оснований изомеризуется в двуосновную псевдонитро-кислоту (кислые группы:  $COOH$  и  $NOOH$ ).

9. Нитропродукт этот является энергичным адсорбентом для некоторых паров жидкостей, что вне сомнения является следствием его аморфного состояния.

Поступило в Редакцию  
10 сентября 1934 г.

## О КОНДЕНСАЦИИ СПИРТОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

### II. КОНДЕНСАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ С БЕНЗОЛОМ И ТОЛУОЛОМ

И. Цукерваник и К. Токарева

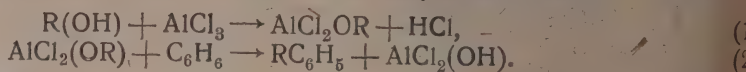
В предыдущей работе<sup>1</sup> один из нас показал возможность конденсации третичных алифатических спиртов с бензолом и толуолом.

Продолжая изучение этой реакции, мы провели ряд конденсаций вторичных спиртов (изопропилового и вт.-бутилового) с бензолом и толуолом.

При этих конденсациях образуются соответствующие алкилированные углеводороды. Выхода колеблются в зависимости от количества  $\text{AlCl}_3$  и условий реакции. В оптимальных условиях они достигают 70% теории. При избыточном  $\text{AlCl}_3$  всегда образуются некоторые количества диалкилированных углеводородов. При конденсациях с толуолом возможно образование орто- и парауглеводородов, в результате наших конденсаций образуются только парапроизводные, что соответствует литературным данным.

Для выяснения механизма конденсаций, мы изучали отношение вторичных спиртов к  $\text{AlCl}_3$ .<sup>2</sup> При аналогичной реакции с третичными спиртами образуются олефины и галогидные алкилы.

В данном случае реакция очевидно идет иначе. Эти вещества хотя и образуются, но в таком незначительном количестве, что их нельзя считать основными продуктами реакции. Надо считать, что  $\text{AlCl}_3$  с вторичными спиртами дает стойкие алкоголяты типа  $\text{AlCl}_2(\text{OR})$  [или  $\text{AlCl}(\text{OR})_2$ ]; последние и вступают в конденсации с углеводородами. Изложенное можно представить следующей схемой:



Эта схема требует дальнейшей экспериментальной проверки. Подтверждение ее мы видим в том, что наши конденсации с вторичными спиртами идут с хорошими выходами в две фазы. Вначале мы приводим реакцию (1), добиваясь того, чтобы весь  $\text{AlCl}_3$  был связан с спиртом (прекращение выделения  $\text{HCl}$ ). При нагревании продукта этой реакции с бензолом (и толуолом) легко идет реакция (2).

Мы предполагаем в дальнейшем изучить эту реакцию с чистыми алкоголятами типа  $\text{Al}(\text{OR})_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Конденсация изопропилового спирта с бензолом

Взято:  $\text{iC}_3\text{H}_7\text{OH}$  — 30 г;  $\text{AlCl}_3$  — 43 г; бензола 150  $\text{cm}^3$ .

Реакция проведена, как описано в первой статье. Выделено углеводородно-фракции (147—200°) 35 г.

<sup>1</sup> Ж. О. Х., 1 (1935).

<sup>2</sup> Литературные данные приведены в первой статье.

При разгонке этой фракции выделены: кумол и диизопропилбензол. Кумол имел следующие константы: <sup>1</sup> т. кип. 150—154°,  $D_{20}^{20} = 0,8736$ ;  $n_D^{20} = 1,4946$ .

Анализ. Навески: 0,1345; CO <sub>2</sub> —0,4436; H <sub>2</sub> O—0,1266			
	0,1120	0,3659	0,1031
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> . Вычислено	%: C	90,00; H	10,00
Найдено		89,90; 10,45	
		89,99; 10,22	

Фракция диизопропилбензола имела т. кип. 205—210°.

Анализ. Навески: 0,1355; CO <sub>2</sub> —0,4413; H <sub>2</sub> O—0,1378			
	0,1496	0,4872	0,1538
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> . Вычислено	%: C	88,89; H	11,11
Найдено		88,82; 11,29	
		88,82; 11,42	

### Конденсация изопропилового спирта с толуолом

1. Взято: iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH—30 г. AlCl<sub>3</sub>—43 г, толуола 100 см<sup>3</sup>.

Выделено углеводородной фракции (150—210°) 40 г. Основную массу этой фракции составляет пара-цимол. Его константы оказались следующими: <sup>2</sup> т. кип. 153—150°;  $D_{20}^{20} = 0,8597$ ;  $n_D^{16} = 1,4948$ .

Анализ. Навески: 0,2043; CO <sub>2</sub> —0,6703; H <sub>2</sub> O—0,1944			
	0,1735;	0,5687;	0,1643
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> . Вычислено	%: C	89,55; H	10,45
Найдено		89,52; 10,57	
		89,34; 10,52	

Параположение изопропильной группы доказано окислением нашего цимола перманганатом, <sup>3</sup> при этом получены пара-оксиизопропилбензойная кислота и тер-олевая кислота.

2. Конденсация проведена в две фазы. Толуол введен после того, как весь Cl<sub>3</sub> прореагировал с изопропиловым спиртом. Выделено углеводородной фракции—5 г. Основным продуктом реакции также является пара-цимол.

### Конденсация вторичного бутилового спирта с бензолом

Взято: iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH—20 г, AlCl<sub>3</sub>—30 г, бензола—100 см<sup>3</sup>.

Выделен вторичный бутилбензол с т. кип. 182—185°,  $n_D^{29} = 1,4870$ ,  $d_{20}^{20} = 0,8625$ .

### Конденсация вторичного бутилового спирта с толуолом

Взято: iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH—20 г, AlCl<sub>3</sub>—25 г, толуола—100 см<sup>3</sup>.

Получено 19,3 г, фракции 192—240°, из которой выделен вторичный бутилтолуол—197°;  $D_{20}^{20} = 0,8611$ ;  $n_D^{24} = 1,4903$ .

### Изопропиловый спирт и AlCl<sub>3</sub>

Реакция проводилась в колбе Клайзена, соединенной с прямым холодильником-немником и двумя дрекселями с хлороформенным раствором брома. В приемнике (сильное охлаждение) улавливался хлористый изопропил, в дрекселях—изопропилен.

Вначале AlCl<sub>3</sub> растворяется в пропиловом спирте, без выделения HCl, лишь в конце при нагревании на водяной бане начинается обильное выделение HCl, одновременно перегоняется немного жидкости.

<sup>1</sup> Beilst. 4A. Bd. V, 394.

<sup>2</sup> Beilst. 4A. Bd. V, 426 (222).

<sup>3</sup> Widmann und Bladin, B. 19, 583.



В результате реакции в колбе остается твердая масса, при разложении вод слабо реагирующая.

После нескольких опытов удалось собрать немного  $iC_3H_7Cl$  и  $iC_3H_7Br_2$ .

Выделенный изопропилхлорид имел температуру кипения  $35^\circ$ .

Анализ. Навеска 0,1828;  $AgCl$ —0,3336;  $\% Cl$ —45,18, теория—45,22.

Изопропилендибромид имел температуру кипения  $141$ — $142^\circ$ .

Анализ. Навеска 0,3204;  $AgBr$ —0,5942;  $\% Br$ —78,96, теория 79,20.

Реакция с вторичным бутиловым спиртом дала аналогичные результаты.

---

## НОВЫЙ МЕТОД АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ

И. Цукерваник и З. Назарова

Лаборатория органической химии Химического института Средне-азиатского государственного университета

Метод прямого алкилирования фенолов, предложенный впервые Liebm an n'ом,<sup>1</sup> основан на конденсации спиртов с фенолами в присутствии безводного хлористого железа при высокой температуре. Этим методом был получен ряд гомологов фенола.<sup>2</sup> Позже Königs<sup>3</sup> проводил конденсацию фенолов с олефинами в присутствии серной кислоты. Gattermann<sup>4</sup> применил для алкилирования простых эфиров фенолов реакцию Фриделя и Крафта. Jannasch и Rathjen<sup>5</sup> проводили конденсацию простых эфиров с фенолом в присутствии большого избытка  $AlCl_3$ .

В недавнее время Claisen<sup>6</sup> с сотрудниками, в результате ряда работ, показали, что при действии ненасыщенных галоидных алкилов (аллил, бензил, циннамил) на фенолят в недиссоциированных растворителях происходит алкилирование фенола. В галоидным аллилом эта реакция идет через простой эфир (аллил-фениловый), легко изомеризующийся при нагревании. Н. Meyer<sup>7</sup> получал алкилированные фенолы конденсацией спиртов с фенолами в присутствии серной кислоты. На основе перечисленных методов взято большое число патентов на получение отдельных алкилированных фенолов. Мы применили для алкилирования фенолов найденную одним из нас реакцию конденсации ароматических соединений с третичными и вторичными спиртами в присутствии хлористого алюминия.

При конденсации фенола с третичными амиловым и бутиловым спиртами мы получили соответственные алкилфенолы с выходами 60—70% теории. Реакция идет аналогично описанной конденсации этих спиртов с бензолом и толуолом. Побочными продуктами являются алкилбензолы (третичный амилбензол и третичный тилбензол), образующиеся очевидно как вторичные продукты реакции алкилфенолов с избыточным  $AlCl_3$ .

При конденсации вторичных спиртов (изопропилового и бутилового) с фенолом мы получили ожидаемые алкилфенолы лишь в незначительных количествах; основными продуктами этих конденсаций оказались простые эфиры алкилированных фенолов:



Различные вариации в проведении реакции не дали иных результатов. Следует отметить, что подобная реакция известна в литературе. Dains и Bathrock<sup>8</sup>

<sup>1</sup> В. 14, 1842; В. 15, 150; В. 15, 547.

<sup>2</sup> Auer. В. 17, 670; Mazzara. В. 16, 242 ( $ZnCl_2$  заменен  $MgCl_2$ ); Fischer und Grütz-  
er. В. 26, 1646; Anschütz und Beckerhoff В. 28, 407; А. 527, 218; Studer А.  
1, 242.

<sup>3</sup> В. 23, 3145; В. 24, 179.

<sup>4</sup> В. 22, 1129.

<sup>5</sup> В. 31, 1716; В. 32, 2391.

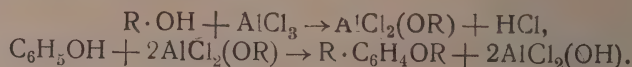
<sup>6</sup> А. 401, 21; А. 418, 69; А. 444, 210.

<sup>7</sup> Monatsch., 53, 54, 721, 52 (1923).

<sup>8</sup> В. 14, 189.

при конденсации вторичного бутилового спирта с фенолом в присутствии хлористого цинка получили бутиловый эфир бутилфенола.

Механизм конденсации вторичных спиртов с фенолами иной, чем при третичных спиртах. При аналогичных углеводородных синтезах вторичные спирты с  $AlCl_3$  не дают значительных количеств олефинов и галоидных алкилов, как это имеет место при третичных спиртах. Конденсация очевидно идет через алкоголяты алюминия по следующей примерной схеме:



Возможно, что реакция (2) идет в две фазы; пока нами промежуточные продукты не выделены.

Одну из конденсаций с вторичным бутиловым спиртом мы провели в две фазы по реакциям (1) и (2), результаты не отличаются от обычных конденсаций.

Другим подтверждением вероятности приведенной схемы является то, что когда мы вместо фенола провели конденсацию изопропилового спирта с анизолом, реакция прошла нормально, получен изопропиланизол (смесь орто- и пара-) с выходом в 70% теории.

Мы продолжаем дальнейшее изучение алкилирования фенолов этим методом вместе с изучением не описанных в литературе простых эфиров алкилфенолов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация фенола с амиленигидратом. К смеси 22 г амиленигидрата 23 г фенола и 40 см<sup>3</sup> петролейного эфира порциями добавлено 15 г  $AlCl_3$ . Выделение  $HCl$  начинается при нагревании смеси на водяной бане. Для окончания реакции требуется 3—4 часа. Смесь разлагалась ледяной водой и экстрагировалась эфиром; фенольная часть извлекалась из эфирной вытяжки 10%  $NaOH$ . Сырой третичный амилфенол очищен перегонкой в вакууме при 2 мм (101°). Чистый продукт имел т. пл. 91,5—92°. Выход 23 г—50% теории. Опыт, проведенный с увеличенным количеством  $AlCl_3$  (25 г), дал лучший выход—27 г (70%).

Анализ амилфенола.		Навеска	0,1168;	$H_2O$ —0,1022;	$CO_2$ —0,3440.
			0,1229;	$H_2O$ —0,1086;	$CO_2$ —0,312.
$C_{11}H_{16}O$	Вычислено	%:	C—80,49;	H—9,75.	
	Найдено		80,42;	9,79.	
			80,17;	9,85.	

Для идентификации третичного амилфенола получено его бензиольное производное, которое после перекристаллизации из спирта имело т. пл. 60°.

Из нефенольной части фракционировкой выделен третичный амилбензол с т. кип. 188°.

Конденсация фенола с триметилкарбинолом. В реакцию взяты 22 г триметилкарбинола, 20 г фенола, 50 см<sup>3</sup> петролейного эфира и 20 г  $AlCl_3$ . Выделение  $HCl$  началось после прибавления приблизительно 7 г  $AlCl_3$ . Выделено 34 г третичного бутилфенола (75,5%), продукт, очищенный повторной кристаллизацией из воды, имел т. пл. 99°.

Анализ третичного бутилфенола.		Навески	0,1261;	$H_2O$ —0,1088;	$CO_2$ —0,370.
			0,0988;	$H_2O$ —0,0856;	$CO_2$ —0,288.
$C_{10}H_{14}O$	Вычислено	%:	C—80,00;	H—9,33.	
	Найдено		80,00;	9,60.	
			79,73;	9,70.	

Реакция повторена с увеличенным и уменьшенным количеством  $AlCl_3$ . Выходы колеблются в пределах 65—71%. При увеличении количества  $AlCl_3$  наблюдается



накопление нефенольных фракций, из смеси которых выделены третичный бутилбензол (165—167°) и третичный дибутилбензол—кристаллы с т. пл. 78°.

Анализ тр. бутилбензола. Навески: 0,1269;  $H_2O$ —0,1215;  $CO_2$ —0,41623  
 0,1121;  $H_2O$ —0,1065;  $CO_2$ —0,367  
 $C_{10}H_{14}$  Вычислено %: C—89,55; H—10,45  
 Найдено %: 89,45; 10,63  
 " 89,36; 10,63

Анализ тр. дибутилбензола. Навески: 0,1033;  $H_2O$ —0,1095;  $CO_2$ —0,3345  
 0,0927;  $H_2O$ —0,9987;  $CO_2$ —0,3010  
 $C_{14}H_{22}$  Вычислено %: C—88,33; H—11,67  
 Найдено 88,46; 11,86  
 " 88,49; 11,86

Конденсация фенола со вторичным бутиловым спиртом. В реакцию взято: 18 г втор. бутилового спирта, 23 г фенола, 40 см<sup>3</sup> петролейного эфира, 33 г  $AlCl_3$ . Смесь при добавлении  $AlCl_3$  сильно разогревалась и делалась студенистой. Выделение  $HCl$  началось после введения 20 г  $AlCl_3$ . Реакция закончена трехчасовым нагреванием на водяной бане.

Выделены: 1) фенольная фракция, главным образом непрореагировавший фенол (10 г) и очень немного жидкости 210—230°; 2) нефенольная фракция 160—230°, оказавшаяся в основном бутиловым эфиром бутилфенола.

Опыт повторен с увеличенным и уменьшенным количеством  $AlCl_3$ . В первом случае осталось больше непрореагировавшего фенола, во втором получен лучший выход бутилового эфира бутилфенола.

Эта же конденсация проведена в две фазы. К 18 г вторичного бутилового спирта добавлено порциями 15 г  $AlCl_3$ . Смесь, в начале желеобразная, под конец вновь разжижалась. После введения всего  $AlCl_3$  добавлено 23 г фенола, затем все нагревалось на водяной бане до прекращения выделения  $HCl$ . В результате реакции получены те же продукты, что и в предыдущих опытах.

Выделенная из ряда опытов фенольная фракция 230—233° соответствовала температуре кипения вторичному бутилфенолу. Анализ ее дал лишь приблизительно верные результаты, очевидно необходима дальнейшая очистка фракции.

Из соединенных нефенольных фракций выделены два бутиловых эфира бутилфенола: I—220—225° и II—230—235°.

Анализ эфиров. Навеска I—0,1664;  $H_2O$  0,1530;  $CO_2$ —0,4977  
 II—0,1893;  $H_2O$  0,1730;  $CO_2$ —0,5677  
 $C_{14}H_{22}O$  Вычислено %: C 81,55; H—10,677  
 Найдено I: C 81,56; H—10,28  
 " II: C 81,73; H—10,23

В литературе этот эфир не описан; в дальнейшем нами будет проведено более подробное изучение наших эфиров. Кроме этих эфиров при разгонке нефенольной смеси выделен вторичный бутилбензол с т. кип. 168—170°.

Конденсация фенола с изопропиловым спиртом. В реакцию взято: 20 г изопропилового спирта, 23 г фенола, 40 см<sup>3</sup> петролейного эфира 15 г  $AlCl_3$ . В результате получены: непрореагировавший фенол, фенольная фракция 12—215°, по анализу близкая изопропилфенолу, но не вполне чистая, нефенольная фракция с т. кип. 232°, по анализу соответствующая не описанному в литературе пропиловому эфиру—пропилфенола.

Анализ эфира. Навеска 0,1231;  $H_2O$ —0,1208;  $CO_2$ —0,3818  
 $C_{12}H_{18}O$  Вычислено %: C 80,89; H 10,11  
 Найдено %: C 80,99; H 10,50

Конденсация анизола с изопропиловым спиртом. В реакцию взято 27 г анизола, 15 г изопропилового спирта и 33 г  $AlCl_3$ . Выделение  $HCl$  начинается при нагревании смеси на водяной бане.

Получено: 1) фенольной фракции 197—215°—10 г, из которой выделен в незначительном количестве изопропилфенол 210—215°, 2) нефенольной фракции—25 г.

Разгонкой этой фракции выделены орто-и пара-изопропиланизолы. Первый с т. к. 198—200<sup>1</sup> и второй—212—215°.<sup>2</sup>

Анализы.	I—о-эфир,	навеска	0,2285;	H <sub>2</sub> O—0,1920;	CO <sub>2</sub> —0,6724	
	II—р-эфир,	1.	0,2830;	H <sub>2</sub> C—0,2505;	CO <sub>2</sub> —0,8318	
		2.	0,2233;	H <sub>2</sub> O—0,1823;	CO <sub>2</sub> —0,6552	
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O.	Вычислено		0/0:	C	80,00;	
	Найдено	I:			80,18;	H—9,36.
						9,29.
		II:			80,17;	9,11.
	"			80,07;	9,04.	

Из остатка от разгонки эфиров выделена фракция 220—223°, анализ которой соответствует диизопропиланизолу.

Анализ.	Навеска	0,1874;	H <sub>2</sub> O—0,1718;	CO <sub>2</sub>	0,5570	
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O.	Вычислено	%:	C	81,25;	H	10,46
	Найдено			81,05;		10,26

<sup>1</sup> Behal, Tiffeneau. Bl (4) 3, 316.

<sup>2</sup> Klages. B. 37, 3996; Behal, Tiffeneau. Bl: (4) 3—316.

## К ВОПРОСУ РАССЛАИВАЕМОСТИ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

Р. В. Мерцлин и В. Ф. Усть-Качкинцев

Многочисленными работами ряда исследователей были установлены для двойных жидких систем типы кривых расслаивания. Именно выяснилось существование систем, обладающих верхней критической температурой, показано существование систем с нижней критической температурой и, наконец, обнаружены далеко не редкие случаи систем с замкнутым характером кривой расслаивания.<sup>1</sup>

Одновременно, естественно, были поставлены вопросы о том, чем определяется расслаивание и могут ли встречаться системы без расслаивания, или же оно должно обязательно возникнуть при некоторых определенных условиях в любой двойной жидкой системе. Безусловно можно считать установленным ряд систем, не расслаивающихся на всем температурном интервале своего жидкого состояния, т. е. от критической температуры плавления до критической политерм. Этим самым на первый взгляд кажется, что имеется возможность принципиально разделить все двойные системы как бы на два класса: расслаивающихся и не расслаивающихся.

Однако при более внимательном изучении *habitus'a* последних систем бросается в глаза часто весьма различный физико-химический характер их. Так, здесь наряду с системами, образованными нормальными компонентами с более или менее простыми отношениями, встречаются и системы, образованные ассоциированными компонентами со сложным характером взаимоотношений.

Отметим, что до сих пор не разрешен вопрос о причинах расслаивания, но уже установлен ряд моментов, сопровождающих это явление. Так, уже Ван-дер-Ваальс обратил внимание на то, что в системах с верхней критической температурой расслаивания по крайней мере один из компонентов должен быть ассоциирован; с другой стороны, все системы с нижней критической температурой заключают термически и электролитически распадающиеся, сложные, ассоциированные и, видимо, сольватированные химические соединения.<sup>2</sup>

Так как подобные отношения могут встречаться и в системах без расслаивания, как указывалось нами выше, то нам представилось вполне возможным существование среди них таких, которые по крайней мере в известных температурных границах, по характеру происходящих в них процессов, должны быть отнесены к определенному типу расслаивающихся систем. При этом нас не должно смущать фактическое отсутствие в них области расслаивания, так как и в расслаивающихся системах (например с замкнутым характером) область расслаивания проявляется только в узком диапазоне концентраций, а имеет часто очень ограниченный характер, объяснить который можно, допуская существование в такой системе наряду с процессами, приводящими ее к явному расслаиванию (в известных концентрациях), обратными процессами, препятствующими первому и сохраняющими ряд растворов их гомогенность во всем температурном интервале. Предполагая достаточное развитие

<sup>1</sup> Библиография этого вопроса до 1906 г., в основном решенного к этому времени, см. Timmermans, *Z. phys. Ch.* 58, 129, 1907.

<sup>2</sup> *Z. phys. Ch.* 30, 258, 1899; *Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata*, 1209; *Ж. Об. Х.*, ст. Р. В. Мерцлина (в печати).



последних во всем интервале концентраций,<sup>1</sup> мы естественно установим впол-  
определенную связь между расслаивающимися системами с замкнутым контур  
и некоторыми нерасслаивающимися.

Итак, мы предполагаем, что некоторые нерасслаивающиеся системы в изме-  
ном температурном интервале могут быть отнесены к системам, расслаивающим  
с нижней критической температурой; в иных же температурных интервалах эти  
системы должны рассматриваться как системы с верхней критической температу

Спрашивается, каким же образом могут быть установлены эти температурн  
интервалы?

Вообще для этого нам представляются две принципиальные возможности  
во-первых, мы можем исследовать в очень широком температурном интервале фи-  
зические свойства таких систем. Тогда мы должны найти постепенный переход  
изотерм, типичных для систем с нижней критической температурой, к изотерм  
типичным для систем с верхней критической температурой. Установив эту после-  
вательность изотерм, этим самым мы и установим интересующие нас температу-  
рные интервалы. Другую возможность, как нам кажется, мы получаем в изучен  
температурной зависимости изотерм расслаивания тройных систем. Здесь мо  
быть выбраны два метода:

I. Компаративный метод. Изучается температурная зависимость и  
терм расслаивания двух определенным образом выбранных тройных систем. Именн  
одна из них включает данную двойную систему ( $AB$ ), образованную компо-  
тами  $A$  и  $B$ , и некоторый третий компонент ( $C$ ). Другая составлена из тех  
компонентов  $B$  и  $C$ , но третьим компонентом выбрано такое вещество ( $D$ ), котор  
давало бы двойную систему ( $DB$ ), с определенным характером расслаивания. Ес  
при изучении этих систем выяснится одинаковый температурный ход изотерм р  
слаивания, то мы вправе считать в этом температурном интервале изучаем  
нами систему ( $AB$ ) по своему отношению к расслаиванию аналогичной системе ( $D$

II. Прямой метод. Изучается температурная зависимость изотерм рассл-  
вания в тройной системе ( $ABC$ ), в которой система ( $AB$ ) изучаемая, а система ( $A$   
имеет определенный тип расслаивания;

Поясним нашу мысль графически.

I. Компаративный метод. Пусть мы желаем установить тип системы  
в интервале  $(t-t_1)$ . Тогда изучаются в этом интервале изотермы расслаива  
определенным образом выбранной системы  $ABC$ . На рис. 1а эти изотермы от-  
чены цифрами 1, 2, 3. Одновременно изучаются изотермы системы  $DBC$ , закл-  
чающей двойную систему  $DB$  с определенным типом расслаивания (например с н  
ней критической температурой, рис. 1б). Если окажется, что от замены компоне  
 $A$  на  $D$  температурный характер качественно не изменился, то мы причисли  
систему  $AB$  к системам с нижней критической температурой.

II. Прямой метод. Пусть в тройной системе  $ABD$ ,  $AB$  — изучаемая двой-  
система, а  $AD$  — двойная система с определенным типом расслаивания (рис. 2),  
пример с нижней критической температурой. Тогда, если изотермы имеют та  
характер, как изображенный на рис. 2а, то  $AB$  должна быть отнесена к систем  
с нижней критической температурой; если же изотермы имеют вид, представл-  
ный на рис. 2б, то  $AB$  должна рассматриваться как система с верхней крити-  
ской температурой.

Ближайшей целью настоящей работы является определение отношения к р  
слаиванию некоторых двойных систем. В первую очередь будут исследованы систем  
пиридин — вода и пиперидин — вода, для которых мы не нашли в литературе п  
мых указаний на существование в них областей расслаивания вплоть до крити-  
ского состояния. Правда, из сравнения критических температур водных сист  
образованных гомологическим рядом замещенных пиридинов, приводимых Тимм

<sup>1</sup> См. например работы Тиммерманса и Констамма над влиянием давления на критические температуры растворения.

мансом в одной из его работ,<sup>1</sup> следует ожидать для системы: пиридин — вода, либо высоко расположенной нижней критической температуры, либо полного отсутствия области расслаивания. В отношении же второй системы известно, что она не расслаивается до 250°C (см. ниже).

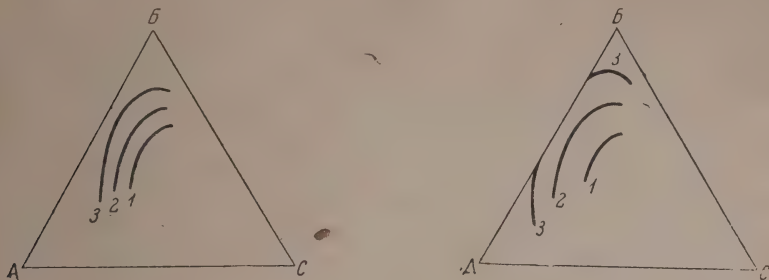


Рис. 1а и 1б.

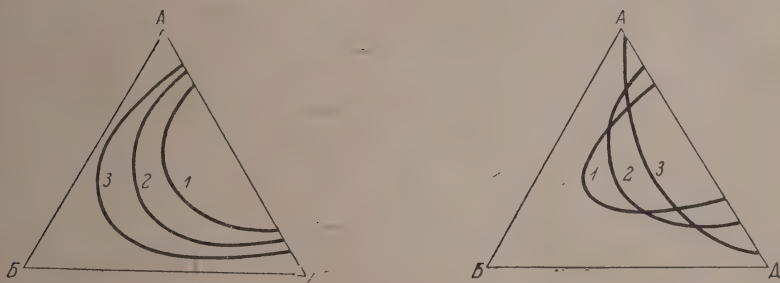


Рис. 2а и 2б.

Для разрешения этой задачи был выбран компаративный метод исследования: именно был определен температурный ход изотерм расслаивания, с одной стороны системе: триэтиламин — вода — KCl,<sup>2</sup> а с другой стороны, он же был установлен в системах: пиридин — вода — KCl и пиперидин — вода — KCl. Ниже приводятся полученные нами результаты.

### Метод работы

Наиболее простым и достаточно надежным является метод титрования, которым мы и пользовались при выполнении этой работы. Водные растворы хлористого аммония определенной концентрации титровались при выбранной температуре тем или другим амином до появления мути. Состав полученного раствора определялся вытеснением. Дальнейшее прибавление амина вело либо к исчезновению расслаивания, либо приводило к выделению твердого KCl, существовавшего на ряду с двумя жидкими слоями, т. е. вело к образованию четвертого равновесия. Однако, в этих случаях точно заметить момент начала кристаллизации KCl очень трудно, вследствие наличия мути от расслаивания, почему он не регистрировался только с качественной стороны. В некоторых случаях после прояснения раствор титровался дальше до выпадения твердого KCl, т. е. до момента пересечения прямой титрования с изотермой растворимости.

<sup>1</sup> Loc. cit.

<sup>2</sup> Эта тройная система включает двойную систему: триэтиламин — вода с хорошо установленным типом расслаивания. По исследованию Алексеева (Wied. Ann. 28, 319, 1886) и Ротмунда (Z. phys. Ch. 26, 433, 1898), она имеет нижнюю критическую температуру приблизительно при 18°C.



Работа была выполнена в температурном интервале  $0-80^{\circ}\text{C}$ . Выше этой температуры мы считали уже невозможным пользоваться методом титрования, так как летучесть аминов могла привести к сравнительно большим ошибкам. Использовать же метод нагрева стеклянных запаянных ампул мы также не считали возможным, вследствие многочисленных указаний<sup>1</sup> на значительное воздействие воды на стекло, могущее привести к неправильным и во всяком случае спорным результатам. Вследствие этого дальнейший температурный ход изотерм пока остался изученным.

### Экспериментальная часть

#### I. Система триэтиламин—вода—KCl

Влияние KCl на критическую температуру системы триэтиламин—вода впервые исследовалось Тиммермансом,<sup>2</sup> показавшим значительное ее снижение. Однако его данных совершенно недостаточно для построения изотерм при ряде температур. Других исследований неизвестно.

ТАБЛИЦА 1

 $t^{\circ} = 0^{\circ}$ 

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	KCl	
94,59	2,55	2,86	Равновесие двух жидких фаз
81,30	17,60	1,10	
93,55	—	6,45	

ТАБЛИЦА 2

 $t^{\circ} = 10^{\circ}$ 

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	KCl	
92,95	—	7,05	Равновесие двух жидких фаз
95,90	1,22	2,88	
96,39	1,75	1,86	
92,04	6,91	1,05	
80,90	18,70	0,40	

Для работы нами были использованы следующие препараты:

Триэтиламин фирмы „Кальбаум“, продолжительное время стоявший над KOH и перегнанный над Na, с температурой кипения  $89^{\circ}\text{C}$  (754 мм).<sup>3</sup> Свеже перегнанная дистиллированная вода и хлористый калий фирмы „Кальбаум“. Изотермы сняты для  $0$ ,  $10$  и  $15^{\circ}\text{C}$ . Цифровой материал приводится в табл. 1—3.

ТАБЛИЦА 3

 $t^{\circ} = 15^{\circ}$ 

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	KCl	
92,58	—	7,42	Равновесие двух жидких фаз
96,10	0,80	3,10	
96,97	1,19	1,84	
97,21	1,68	1,11	
95,52	4,06	0,42	
82,49	17,35	0,16	

За отсутствием достаточного количества триэтиламина изотерма при  $0^{\circ}$  приведена всего по двум точкам. Ставить при этой температуре еще дополнительное определение мы сочли излишним, так как изотермы, снятые при более высоких температурах, достаточно хорошо обрисовали общий характер этих кривых. На рис. 3 полученный экспериментальный материал изображен графически. Из него видно, что изотермы расслаивания (I, II, III)

<sup>1</sup> См. например Страус, Ж.Р.Ф.Х.О., Ч. физ. 14, 510, 1882; Galitzine, Wied. Ann. 41, 588, 1890.

<sup>2</sup> Loc. cit.

<sup>3</sup> Все нижеперечисляемые перегонки были сделаны под атмосферным давлением в приборе, сконструированном Свентославским и описанным им в ряде работ. См. например Journ. Chim. Phys. 1930 г. Отметим удобство пользования им, сопряженное с гарантией отсутствия в перегнанных препаратах загрязнений от разъедания пробок.



имеют характерный вид кривых, выпуклостью обращенных к линии: амин — вода. С повышением температуры область расслаивания постепенно расширяется, приближаясь к этой линии, которой и касается при температуре, отвечающей нижней критической системе: триэтиламин — вода.

## II. Система: пиридин — вода — KCl.

Явления расслаивания некоторых растворов системы: пиридин — вода от добавления к ней некоторых солей, в том числе и KCl, служили уже предметом исследования Тиммерманса.<sup>1</sup> Этих данных однако недостаточно для построения изотерм при ряде температур. Других исследований неизвестно.

Для работы нами были использованы следующие препараты.

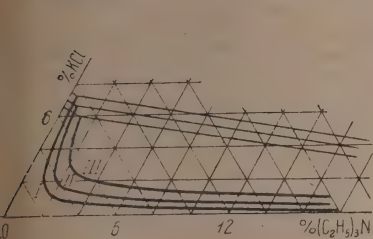


Рис. 3.

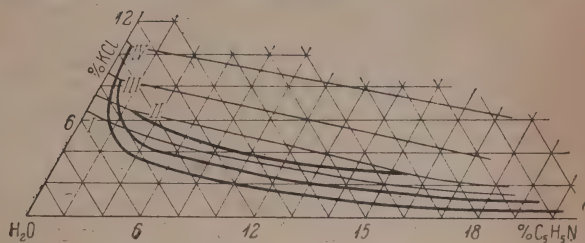


Рис. 4.

Пиридин, продолжительное время стоявший под КОН, свежее перегнанный, кипевший 115,4—115,6°C (756 мм). Вода и KCl взяты те же, что и в предыдущей системе. Изотермы сняты для 0, 20, 50 и 80°C. Цифровой материал приводится в табл. 4—7 и графически изображен на рис. 4.

ТАБЛИЦА 4

 $t^{\circ} = 0^{\circ}$ 

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	KCl	
90,53	4,69	4,78	Равновесие твердого KCl с одной жидкой фазой
88,71	7,11	4,19	
86,56	9,83	3,61	
84,66	12,26	3,08	
81,71	15,75	2,54	
80,64	17,03	2,33	
76,98	21,20	1,82	
73,14	25,36	1,50	
66,23	32,76	1,01	
61,23	38,26	0,51	
60,26	39,37	0,37	

ТАБЛИЦА 5

 $t^{\circ} = 20^{\circ}$ 

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	KCl	
92,01	0,64	7,35	Равновесие твердого KCl с одной жидкой фазой.
75,95	21,71	2,34	
76,89	20,62	2,49	Равновесие двух жидких слоев. При достаточном добавлении амина получается четвертное равновесие
90,75	6,84	2,41	
99,56	4,71	5,73	
86,66	8,77	4,57	
81,83	14,75	3,42	
84,02	12,27	3,71	
78,86	18,27	2,87	

Из него видно, что при 0°C тройная система не расслаивается. Кривая I дает равновесие твердого KCl в тройной системе. Впервые расслаивание появляется на изотермах между 0 и 20°C. На изотерме, отвечающей 20°C (кривая II), область расслаивания имеет уже вполне отчетливый вид. С повышением температуры, изотермы приобретают характер кривых, выпуклостью обращенных к линии пиридин — вода, непрерывно к ней приближающихся. Однако при температуре 80°C ни пересечение ни

<sup>1</sup> Loc. cit.

касание еще не имеют места. Весьма возможно, что при еще дальнейшем повышении температуры изотермы или пойдут параллельно этой линии или даже будут от нее удаляться. Но во всяком случае до этой температуры как общий вид изотерм, так и их температурная деформация качественно совершенно аналогичны изотермам системы, разобранной выше. На основании этого мы можем считать, что и направление процессов в системе: пиридин—вода в исследованном температурном интервале таково же, как и в системе с нижней критической температурой. Будут ли эти процессы при дальнейшем повышении температуры развиваться в том же на-

ТАБЛИЦА 6

 $t' = 50^\circ$ 

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	KCl	
90,93	1,16	7,91	При охлаждении расслаивание исчезает. При некоторой температуре выкристаллизуется KCl
91,33	1,83	6,84	
91,79	2,35	5,86	
91,72	3,44	4,84	
90,74	4,97	4,29	Равновесие двух жидких фаз
88,25	8,05	3,70	
86,86	9,79	3,35	
86,01	10,86	3,13	
82,69	14,75	2,56	
81,35	16,31	2,34	
78,75	19,22	2,03	
77,21	20,97	1,82	
73,25	25,23	1,51	При охлаждении выделяется KCl
70,67	28,09	1,24	
66,26	32,73	1,01	

ТАБЛИЦА 7

 $t' = 80^\circ$ 

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	KCl	
92,08	2,16	5,76	Равновесие двух жидких слоев
92,28	2,86	4,86	
91,70	4,47	3,83	
86,44	10,88	2,68	
77,61	20,80	1,59	

правлении и приведут эту систему к явному расслаиванию, или нет — сказать на основании имеющихся данных мы не можем. Лишь прямой эксперимент или дальнейшее изучение температурной зависимости изотерм этой тройной системы позволят решить этот вопрос.

Отметим одновременно сильное влияние солей на появление расслаивания. Так, из табл. 7 видно, что содержание 1,6 мол. % KCl уже достаточно, чтобы при температуре  $80^\circ$  вызвать расслаивание в некоторых растворах системы: пиридин—вода. Может оказаться, что при более высокой температуре для этого потребуются еще меньшие количества соли. Учитывая возможность выщелачивания стекла водой при высоких температурах и указываемое влияние, мы и считаем опыты с расслаиванием, приводимые в стеклянных ампулах не безупречными, на что мы и указывали уже выше.

### III. Система: пиперидин—вода—KCl

Расслаивание в двойной системе: пиперидин—вода служило впервые предметом исследования О. Флашнера,<sup>1</sup> показавшего отсутствие такового при всех концентрациях вплоть до температуры 250°С. Им же было установлено расслаивание 33,3%-ного раствора пиперидина при добавлении к нему возрастающего количества KCl. Этих данных, конечно, недостаточно для построения изотерм расслаивания разбираемой тройной системы. Других исследований мы не нашли в литературе.

ТАБЛИЦА 8

$t^{\circ} = 20^{\circ}$

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	KCl	
91,88	1,58	6,54	Равновесие твердого KCl с одной жидкой фазой
86,09	9,35	4,56	
74,83	23,22	1,95	

ТАБЛИЦА 9

$t^{\circ} = 40^{\circ}$

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	KCl	
90,58	1,82	7,60	Равновесие твердого KCl с одной жидкой фазой
86,73	7,22	6,05	
83,23	11,61	5,13	
78,72	17,52	3,76	

ТАБЛИЦА 10

$t^{\circ} = 60^{\circ}$

Молекулярный состав точек изотермы, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	KCl	
68,02	30,2	1,78	Равновесие твердого KCl с одной жидкой фазой
65,42	33,12	1,46	
80,44	15,64	3,92	Равновесие двух жидких фаз
88,38	6,17	5,45	
91,12	8,42	6,30	
91,07	1,12	7,81	
90,18	0,90	8,92	

ТАБЛИЦА 11

$t^{\circ} = 80^{\circ}$

Молекулярный состав точек изотерм, в %			Примечание
H <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	KCl	
70,46	28,05	1,49	Равновесие двух жидких фаз
80,56	17,24	2,20	
90,96	4,94	4,10	
93,10	1,32	5,58	
92,43	0,88	6,65	
91,43	0,61	7,96	
90,47	0,50	9,03	

Для работы были взяты следующие препараты.

Пиперидин фирмы „Кальбаум“, свежеперегнанный в пределах 105,8—106°С и вода как в предыдущих системах. Изотермы изучены при 20, 40, 60 и 80°С. Цифровой материал собран в табл. 8—11 и графически изображен на рис. 5.

Из приводимых данных видно, что на изотермах, отвечающих 20 и 40°С (кривые I и II), нет области расслаивания, которая впервые появляется лишь между 60—60°С. На изотерме, отвечающей 60° (кривая III), область расслаивания имеет уже определенный habitus, совершенно аналогичный системам, разобранным выше. Также аналогично происходит и температурная деформация.

Вследствие этого мы должны и эту систему в исследованном температурном интервале считать как бы имеющей высоко расположенную нижнюю критическую

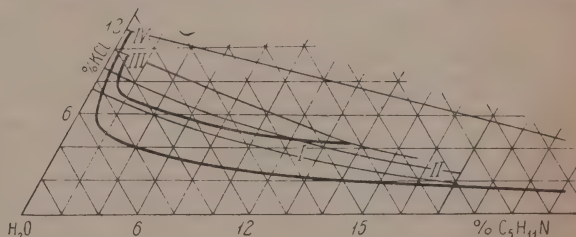


Рис. 5.

<sup>1</sup> Z. phys. Ch. 62, 493, 1908



температуру. Проявится ли она явным образом или нет, опять-таки на основании полученных данных сказать нельзя, и необходимо дальнейшее изучение температурной деформации изотерм.

В заключение укажем, что, применяя развитую нами точку зрения к системе ацетон — вода — KCl, весьма обстоятельно исследованную Снеллом<sup>1</sup> в интервале 30 — 50°С, мы, на основании температурной зависимости изотерм расслаивания, должны рассматривать и ее, по крайней мере в этом интервале, как имеющую высоко расположенную нижнюю критическую температуру. Весьма возможно, что при повышенных температурах, как это считал сам Снелл, область расслаивания начинает удаляться от линии ацетон — вода и что следовательно нижняя критическая температура в этой системе не осуществляется, тем не менее это не лишает нас возможности при низких температурах рассматривать эту систему как расслаивающуюся.

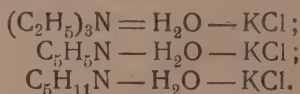
Характер температурной зависимости изотерм, полученный этим автором, наряду с указанным выше разъедающим действием воды на стекло при повышенных температурах, объясняет нам и результаты некоторых авторов,<sup>2</sup> якобы констатировавших при очень высокой температуре расслаивание в системах:  $\text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Мы полагаем, что, не приняв особых мер предосторожности против попадания солей из стекла в водную систему, ни в коем случае нельзя говорить о доказанности расслаивания. Для первой из приводимых здесь систем дело может усложниться еще наступлением побочных процессов.<sup>3</sup> Что же касается системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , то представляется весьма вероятным и ее принадлежность в известных температурных интервалах к системам с нижней критической температурой. Однако этот вопрос требует еще тщательного изучения.

### Выводы

1. Изучение температурной зависимости изотерм расслаивания в тройных системах позволяет сделать заключение о принадлежности некоторых двойных систем (входящих в эту тройную систему), даже в случае отсутствия в них явного расслаивания на всем температурном интервале жидкого состояния, к системам с определенным типом расслаивания, по крайней мере, в известных температурных интервалах.

2. Изучен ряд изотерм в системах:



3. На основании этого изучения авторы считают, что двойные системы  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} - \text{H}_2\text{O}$  при низких температурах должны рассматриваться как имеющие высоко расположенную нижнюю критическую температуру.

4. На основании работ Снелла, изучившего ряд изотерм тройной системы  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$ , высказывается аналогичное предположение и для двойной системы  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ .

Поступило в Редакцию

16 сентября 1934 г.

<sup>1</sup> Journ. Phys. Ch., 8, 458, 1898.

<sup>2</sup> Bull. de l'Acad. d. Sc. de Belg., (3) 29, 277, 1895.

<sup>3</sup> Так, имеются указания на существование таких процессов в системе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (Lieb. Ann., 266, 266, 1891; Wied. Ann. 41, 588, 1890) и в чистом ацетоне.

## ТОЧНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМОВ И ТОЧНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Р. Гольц

Ленинградский химико-технологический институт

В некоторых случаях необходимо измерять объемы с большой точностью; например: для производства ампул, содержащих раствор точно определенного количества вещества (0,1 или 0,05 грамм-эквивалента), а именно ампул „титр“ по типу де Наеп'овского фиксаля, необходимо было конструировать прибор, позволяющий точно отмерить необходимое количество раствора, а также специальную бюетку для проверки правильности фасовки ампул.

Обычно применяющиеся бюетки на 50 см<sup>3</sup>, разделенные на десятые доли см<sup>3</sup>, не дают достаточной точности. Ошибку отсчета на такой бюетке можно принять 0,02 см<sup>3</sup>. Учитывая обыкновение титровать 20—25 см<sup>3</sup>, получаем точность, равную:

$$\frac{0,02 + 0,02}{20} = 0,2\%$$

Предложенная мною бюетка (рис. 1, С) состоит из пипетки, емкостью около 9 см<sup>3</sup> с припаянной внизу микробюеткой на 3 см<sup>3</sup>. Общая длина аппарата около 10 см. Между делениями, отвечающими сотым долям см<sup>3</sup>, имеются расстояния около 0,5 мм. Отсчет легко произвести с точностью до 0,002 см<sup>3</sup>, а при некотором наклоне — и до 0,001 см<sup>3</sup>. На нуле бюетка устанавливается с той же точностью, потому что точность определения объема этой бюеткой равна:

$$\frac{0,001 + 0,001}{40} = 0,005\%$$

Правда, при титровании не удастся достигнуть такой точности из-за ошибки отсчета, да и определение конца титрования будет значительно менее точно. Но опыт показывает, что результаты титрования обычно совпадают в пределах 0,03%; только в некоторых случаях расхождение результатов достигает 0,05%.

Бюетка описываемого типа оказалась незаменимой при контрольном титровании готовых ампул „титра“.

Такая „контрольная“ бюетка должна быть тщательно проградуирована. Проверка производится взвешиванием выпускаемой воды. Объем первого см<sup>3</sup> (т. е. от нуля до метки 1 см<sup>3</sup>), независимо от его истинной величины, принимается за единицу и емкость самой пипетки, а также последующих кубических сантиметров обозначается в таких „условных см<sup>3</sup>“. При замене бюетки, например, при поломке, титр приходится устанавливать заново. Поэтому-то и нет расчета выражать объемы частей бюетки в истинных см<sup>3</sup>; выражение же объемов в „условных см<sup>3</sup>“ значительно упрощает внесение поправок.

Контрольная бюетка (рис. 1, С) устанавливается на специальных полках, указанных на рисунке. Подача раствора в бюетку производится снизу при помощи шприца, соединяющего пипетку с поставленной наверху бутылкой. Вытесняемый из пипетки воздух поступает обратно в бутылку. При выпуске из бюетки жидкости



воздух входит в бутылку через 2 склянки Тищенко, из коих первая содержит до вольно крепкий раствор щелочи; вторая же, расположенная между первой и бутылкой, содержит тот же раствор, что и в бутылке, чтобы сообщить воздуху ту же самую упругость водяного пара, какая имеется в воздухе над жидкостью в бутылке.

Оба крана как питающий (соединительный), так выпускной (Гейслера) должны быть хорошо притерты и, кроме того, слегка смазаны. Умеренная смазка оказалась вполне применимой даже для растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{AgNO}_3$ . Для  $\text{KOH}$ , разумеется, применяют вместо кранов — резиновые клапаны или зажимы.

Предлагаемые здесь бюретки могут найти применение для точного титрования при многих исследованиях и даже контроле получаемых продуктов в тех случаях, когда отступления от нормы не превышают  $\pm 4\%$ . Разумеется, концентрацию титрованного раствора необходимо будет тщательно подогнать к данному частному случаю. При обычных же титрованиях, когда стараются брать такие навески, чтобы расход титрованного раствора был в  $15—25 \text{ см}^3$ , выгодно будет применить комбинацию из пипетки в  $15 \text{ см}^3$  с бюреткой на  $10 \text{ см}^3$ . Точность отмеривания объема в такой бюретке должна достигнуть  $0,05\%$ .

Для периодической проверки „контрольного“ титрованного раствора, а также для установки титра вновь приготовленных растворов, при производстве ампул применяются особые „установочные“ растворы; например, для проверки раствора  $\text{AgNO}_3$  применяют установочный раствор  $\text{NaCl}$ , для  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  — раствор  $\text{KIO}_3$  и т. д.

Титры установочных растворов устанавливают особо тщательно. Отмеривают их при помощи пипеток  $B_1$  или  $B_2$  (рис. 1), соединенных с питающими их бутылками подобно контрольным бюреткам.

Для отмеривания растворов в ампулы можно было бы воспользоваться контрольными бюретками, но значительно удобнее оказались фасовочные пипетки А (рис. 1), у которых микробюретка припаяна к пипетке сверху. Для защиты пипетки от нагревания дыханием наполняющего ампулы, сама пипетка была окружена короткой стеклянной муфтой с термометром. Фасовочная пипетка наполняется раствором из стоящей наверху большой бутылки подобно контрольной бюретке, с той лишь разницей, что она наполняется до заранее определенного объема, подводя мениск снизу к черте, а не выпуская излишне впущенный раствор, чтобы, по возможности, уменьшить ошибку от стекания. Выпускают раствор в ампулу медленно, особенно медленно подходят к нижнему нулю. Таким образом удается ошибку от стекания уменьшить до  $0,02\%$ . Времени затрачивается на каждую ампулу около двух минут.

Необходимость пользоваться сложной фасовочной пипеткой, а не более простой, типа  $B_1$  объясняется, во-первых, невозможностью приготовить растворы, концентрации которых отличались бы от требуемых менее чем на  $0,02\%$ ; во-вторых, изменение температуры на один только градус вызывает изменение концентраций на несколько сотых долей процента. Пипетка А и позволяет компенсировать и изменение температуры, и неточность концентрации фасуемого раствора.

До сих пор под маркой „Титр“ выпускались только ампулы, содержащие  $0,1 \text{ г-экв. HCl}$ ;  $0,1 \text{ г-экв. NaCl}$ ;  $0,1 \text{ г-экв. хромата}$ , т. е.  $\frac{\text{K}_2\text{CrO}_4}{3}$  и  $0,05 \text{ г-экв. оксалата}$ , т. е.  $\frac{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2}$ .

Для контроля  $\text{HCl}$  служит „контрольный“ раствор  $\text{KOH}$ , устанавливаемый по „установочному“ раствору  $\text{HCl}$ ; титр последнего устанавливался по чистой соде, высушенной в течение 3 часов при  $180^\circ$ . Прокаливание соды в течение 15 минут в муфеле при чуть заметном калении дает совершенно такие же результаты, как и высушивание. Конец титрования определяется сравнением со стандартом: водой, подкрашенной метил-оранжем; цвет титруемого раствора должен чуть заметно отличаться от цвета стандарта.

$\text{NaCl}$  контролируют раствором  $\text{AgNO}_3$ , титр которого устанавливают по чистому прокаленному  $\text{NaCl}$  по способу Фаянса. Титрование по Мору и Фольгарду



не дает достаточно точных совпадений результатов. „Установочный“ раствор  $\text{NaCl}$  устанавливают по свежеставленному раствору  $\text{AgNO}_3$ . В качестве стандарта применяется только-что оттитрованная проба, к которой прибавлена лишняя капля раствора  $\text{NaCl}$ . Титрование заканчивают, когда окраска содержимого колбы слабо отличается от стандарта.

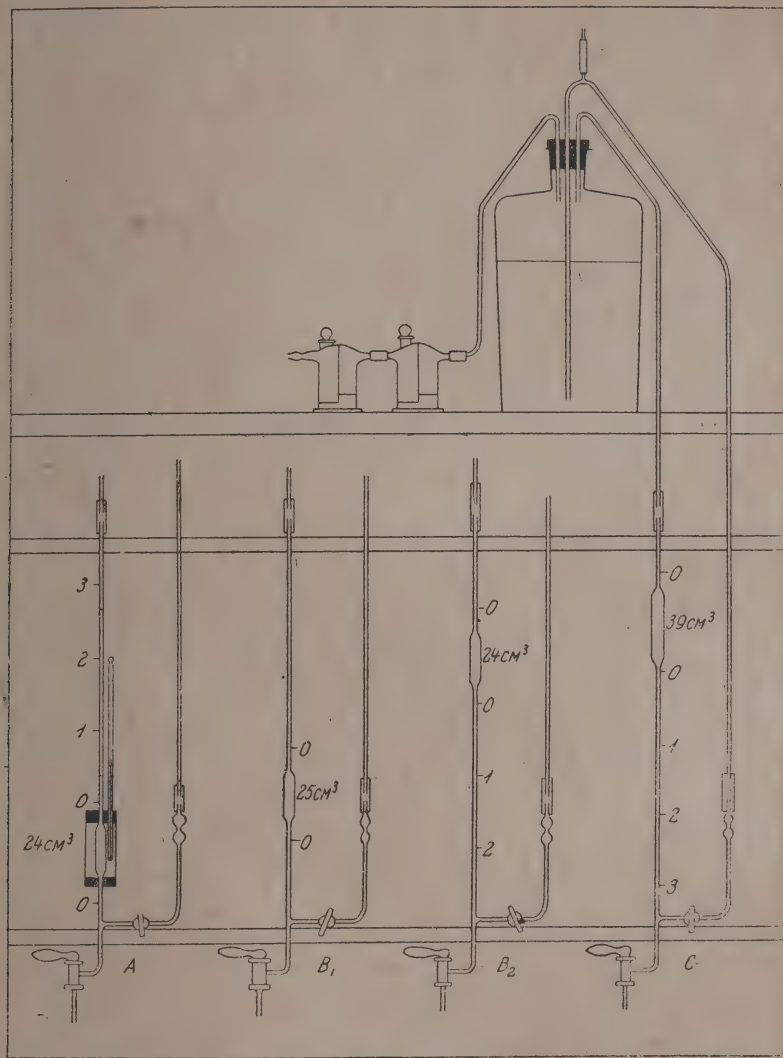


Рис. 1.

Раствор  $\text{AgNO}_3$  хранится в оранжевой бутылке; сифонная трубка окрашена сфальтовым лаком; сама бюретка\* покрыта целлюлозным лаком, подкрашенным смесью красителей в коричневатно-красный цвет. В таких условиях титр раствора не изменяется заметно даже в течение целого месяца. Необходимо только защитить раствор от соприкосновения с резиной. Поэтому сифонную трубку соединяют бюреткой при помощи особого сочленения, изображенного на рис. 2. Остающийся шариках воздух не позволяет раствору соприкасаться с резиной. Эти соединения оказались настолько удобными, что в дальнейшем ими стали снабжаться решительно все бюретки и пипетки.

Хромат проверяют раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , титр которого устанавливают по сплавленному чистому  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Если хромпик не сплавлять, а только высушивать при  $130^\circ$ , то титр получается выше на  $0,04\%$ , что указывает на присутствие воды в таком высушенном хромпике. По свежееустановленному раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  устанавливают титр  $\text{KIO}_3$ , который далее служит для проверки неизменности титра  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Применяемая при иодометрическом титровании соляная кислота обычно содержит следы  $\text{FeCl}_3$ , которые и вызывают впоследствии появление вновь иодо-крахмальной окраски. Но эта реакция идет довольно медленно, а потому титрование возможно произвести достаточно точно, титруя до оттенка слабо отличающегося от раствора  $\text{Cr}^{+++}$  (стандарт — колба с предыдущим титрованием + одна капля  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), и не дожидаясь затем вторичного посинения раствора.

Оксалат проверяют титрованием перманганатом. Установка титра  $\text{KMnO}_4$  производится по высушенному чистому  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , который растворяют в воде, подкисляют  $15 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , уд. в. 1,28, и, подогрев до  $\sim 30^\circ$ , прибавляют по каплям, при непрерывном помешивании, раствор  $\text{KMnO}_4$  до такого слабого розового цвета, который можно заметить только, сравнивая цвет титруемого раствора с цветом чистой воды в такой же колбе. В заключение выдерживают колбу в течение 3 минут на кипящей водяной бане, причем окраска не должна исчезнуть.

В виду того, что серная кислота часто содержит вещества, окисляемые перманганатом ( $\text{SO}_2$ ), раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,28) приходится предварительно оттитровывать перманганатом до ничтожно-слабого розового оттенка.

Ампулы, наполняемые из фасовочной пипетки, оказываются достаточно однородными: обычно наблюдаются отклонения в пределах  $0,03\%$ , достигая лишь изредка  $0,05\%$ .

Проверенные в Ленинградском университете ампулы показали отклонение  $\pm 0,04—0,07\%$ . Проверка производилась бюретками, колбами и пипетками обычного типа, но тщательно проверенными. Поэтому найденные отклонения, как лежащие в пределах ошибки пипетирования и самого титрования, так и, в особенности, зависящие от неточности отсчетов по бюретке (см. выше), отнюдь не указывают на невозможность запаковать в ампулу достаточно точно требуемое количество вещества.

Поступило в Редакцию  
21 сентября 1934 г.



Рис. 2.

SEE  
ERGAIA  
PAGE  
667

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СИСТЕМЫ СЕРНАЯ КИСЛОТА—ВОДА

Л. Е. Сабина и Л. И. Терпугов

Томский государственный университет им. В. В. Куйбышева, Лаборатория аналитической химии

Система серная кислота—вода изучена по ряду свойств. Как известно, компоненты этой системы вступают между собой в химическое взаимодействие, образуя соединения состава  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Наличие таковых обнаруживается максимумами на диаграмме плавкости. На изотермах электропроводности и вязкости имеется расплывчатый, смещающийся с температурой максимум около 50 молекулярных процентов. На полученной Рентгеном и Шнейдером<sup>1</sup> изотерме поверхностного натяжения для 18°, а также Ливингстоном и Дэви<sup>2</sup> для 0°, 30° и 50° имеется расплывчатый максимум, сдвигающийся с повышением  $t^\circ$  в сторону больших концентраций кислоты.

На основании принципов, положенных в основу классификации двойных жидких систем, предложенной академиком Н. С. Курнаковым, система  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  должна быть отнесена к типу иррациональных систем. Для подобных систем, как показал и М. И. Усанович<sup>3</sup> в отношении вязкости и электропроводности, чрезвычайно важным является изучение температурного коэффициента данного свойства. Кривая температурного коэффициента иррациональной системы проходит через минимум, максимум или перегиб в точке, отвечающей составу соединения, образующегося в данной системе. Таким образом диаграмма: температурный коэффициент—состав системы способствует уточнению наших сведений о данной системе.

На важность изучения температурного коэффициента поверхностного натяжения особо указывает Н. А. Трифонов в своих работах.<sup>4</sup>

На ряду с этим значительный интерес представляет также, как это указывалось рядом авторов, изучение отклонения данного свойства от аддитивности.

В настоящей работе использованы оба метода: рассчитан температурный коэффициент поверхностного натяжения на промежутке температур от 10° до 50°, и на этом же промежутке температур рассчитано отклонение от аддитивности.

Система серная кислота—вода представляла для нас удобный объект изучения потому, что уже была изучена по ряду свойств. Данные относительно поверхностного натяжения этой системы имелись однако только для 18°. Для пополнения этих данных нами были получены 4 изотермы: при 10°, 20°, 30°, 40° и 50°. Необходимо отметить, что кривая Рентгена—Шнейдера хорошо укладывается на нашу диаграмму.

Материалом для исследования нами была взята химически чистая, вымороженная при 10,3°C серная кислота и свободная от углекислоты вода двойной дистилляции. Измерения поверхностного натяжения производились методом капиллярного поднятия.

<sup>1</sup> Röntgen und Schneider. Ann. der Phys. und Chem. B. XXIX, 161, 1886.

<sup>2</sup> J. Livingston, R. Morgan und Clarke Edvig Davis. J. Amer. Chem. Soc. XXXVIII, 555, 1916.

<sup>3</sup> М. И. Усанович и Ф. И. Терпугов. Ж. О. Х. 2, 557, 1932; М. И. Усанович, Протоколы заседаний Ленинградского химического общества, стр. 25, 1932 г.

<sup>4</sup> Н. А. Трифонов, Изв. Пермского биологического н.-исследовательского института, VII, вып. 7—8, 1931; Природа, 1, 1934.



## Результаты опытов

Полученные величины поверхностного натяжения представлены в табл. 1. Столбцы 2, 3, 4, 5 и 6 представляют значения  $\sigma$  в динах на кв. см, полученные соответственно для 10°, 20°, 30°, 40° и 50° С. Седьмой столбец — разности между значениями  $\sigma_{10^\circ} - \sigma_{50^\circ}$ . Восьмой столбец — значения температурного коэффициента (табл. 1, рис. 1).

ТАБЛИЦА 1

№	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> мол. %	$\sigma_{10^\circ}$	$\sigma_{20^\circ}$	$\sigma_{30^\circ}$	$\sigma_{40^\circ}$	$\sigma_{50^\circ}$	$\sigma_{10^\circ} - \sigma_{50^\circ}$	$\gamma = \frac{\sigma_{10^\circ} - \sigma_{50^\circ}}{40 \cdot \sigma_{10^\circ}}$
1	0,00	74,01	72,53	71,03	69,54	67,80	6,21	0,00209
2	5,43	75,57	74,43	73,48	72,62	71,55	4,02	0,00133
3	10,13	77,10	76,19	75,35	74,54	73,55	3,55	0,00115
4	11,17	77,25	76,41	75,56	74,90	73,90	3,35	0,00108
5	13,22	77,40	76,57	75,78	75,22	74,33	3,07	0,00099
6	17,12	77,18	76,45	76,03	75,59	74,99	2,19	0,00071
7	19,12	76,79	76,30	75,93	75,57	75,11	1,68	0,00055
8	21,50	76,40	76,06	75,72	75,39	74,94	1,46	0,00047
9	26,94	75,50	75,15	74,87	75,57	74,20	1,28	0,00042
10	33,30	73,98	73,73	73,46	73,20	72,95	1,03	0,00034
11	41,50	71,80	71,52	71,24	70,98	70,73	1,07	0,00037
12	52,85	68,00	67,71	67,43	67,17	66,92	1,08	0,00039
13	67,12	62,26	61,98	61,70	61,43	61,15	1,11	0,00044
14	88,50	55,22	54,86	54,56	54,27	54,00	1,22	0,00055
15	100,00	52,92	52,55	52,23	51,95	51,70	1,22	0,00057

ТАБЛИЦА 2

Отклонение от аддитивности  $\frac{(\sigma_{\text{набл.}} - \sigma_{\text{адд.}}) \cdot 100}{\sigma_{\text{адд.}}}$

№	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> мол. %	10°	20°	30°	40°	50°
1	0,00	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00
2	5,43	8,64	8,76	8,92	10,08	10,64
3	10,13	14,61	15,06	15,78	16,65	17,70
4	11,17	15,52	16,09	16,79	17,90	18,30
5	13,22	17,04	17,56	18,50	19,74	20,94
6	17,12	19,03	19,99	21,26	22,75	24,44
7	19,12	19,43	20,59	22,03	23,58	25,43
8	21,50	20,35	21,73	23,28	24,83	26,73
9	26,94	21,29	22,65	24,20	25,75	27,65
10	33,30	21,86	23,17	24,76	26,32	28,35
11	41,50	21,37	22,65	23,92	25,30	27,03
12	52,85	17,83	19,17	20,22	21,31	22,70
13	67,12	10,78	11,56	12,36	13,09	14,02
14	88,50	2,07	2,31	2,61	2,86	3,09
15	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Как видно из табл. 1 и из рис., расплывчатый максимум имеется на всех пяти изотермах. При этом можно констатировать отчетливое смещение этого максимума с увеличением температуры в сторону больших концентраций кислоты. Ход температурного коэффициента, как видно из таблицы и рис. 2, отличен от

хода этих изотерм. Кривая температурного коэффициента имеет отчетливый минимум при 33 молекулярных процентах, что соответствует составу соединения  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Соединение этого состава, как известно, находит себе отражение в максимуме на диаграмме плавкости. Кроме того, образование этого соединения характеризуется максимальным сжатием и максимальным тепловым эффектом.

Если рассчитать, какие значения имело бы поверхностное натяжение данной системы при

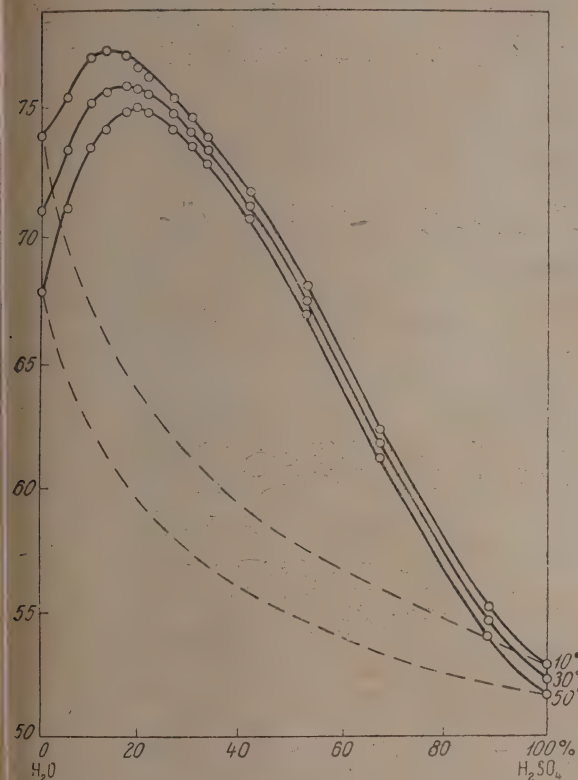


Рис. 1.

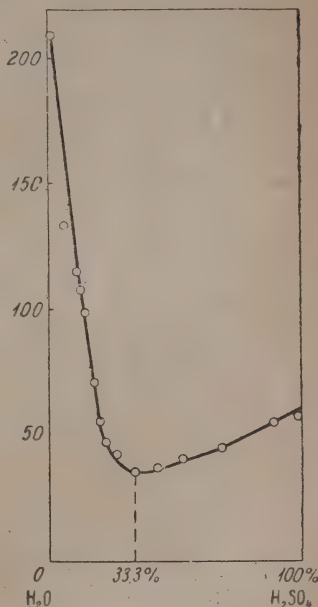


Рис. 2.

словии полной аддитивности этого свойства, принимая однако при этом расчете о внимание изменение плотности при смешивании компонентов, — получаются значения  $\sigma_{\text{адл}}$ , обозначенные на рис. 1 посредством пунктирной линии. Величины эти ассчитаны по формуле Уотмауса<sup>1</sup>

$$\sigma_{\text{адл}} = [\sigma_1(1-x) + \sigma_2x]R,$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  соответственно изображают величины поверхностного натяжения чистых компонентов,  $x$  — молекулярные доли второго компонента в растворе, а  $R = \frac{D\sigma}{D_1}$  — отношение вычисленного удельного веса к наблюдаемому, причем

$$D_0 = \frac{100}{\frac{x}{d_2} + \frac{100-x}{d_1}},$$

где  $x$  и  $100-x$  весовые проценты компонентов,  $d_1$  и  $d_2$  — плотности компонентов.

Разность  $\sigma_{\text{набл}} - \sigma_{\text{адл}}$  представляют отклонения от аддитивности для соответствующих концентраций компонентов.

<sup>1</sup> W. Whatmough, Z. phys. Ch. 39, 163 (1902).

( $\sigma_{\text{набл}} - \sigma_{\text{адд.}}$ ) 1000

$\sigma_{\text{адд.}}$

представляют те же величины, рассчитанные в процентном отношении к  $\sigma_{\text{адд.}}$ .

Как видно из рис. 3, отклонение от аддитивности достигает наибольшей величины при содержании в смеси 33 молекулярных процентов кислоты. Максимум на кривых отклонения от аддитивности состав остается строго постоянным в интервале температур от  $10^\circ$  до  $50^\circ$ . Следует отметить при этом, что с повышением температуры отклонение от аддитивности возрастает (рис. 3 и 4).

### Обсуждение результатов

Полученные изотермы поверхностного натяжения подтверждают, что система является типично иррациональной.

На основании этих изотерм не представляется возможным судить о составе образующихся соединений. Кривая же температурного коэффициента и кривые отклонения от аддитивности вполне определенно отмечают наличие соединения состава: одна молекула кислоты — две молекулы воды. Интересно отметить, что два других заведомо образующихся соединения, отчетливо выявляющиеся на диаграмме плавкости, не получают в данном случае никакого отражения.

Образование соединения  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сопровождается также максимальным сжатием и выделением наибольшего количества тепла при расчете на единицу объема<sup>1</sup>; в то же время соединение это характеризуется самой

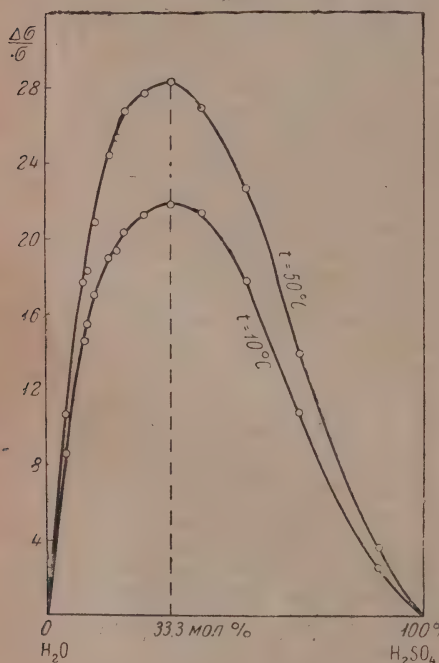


Рис. 3.

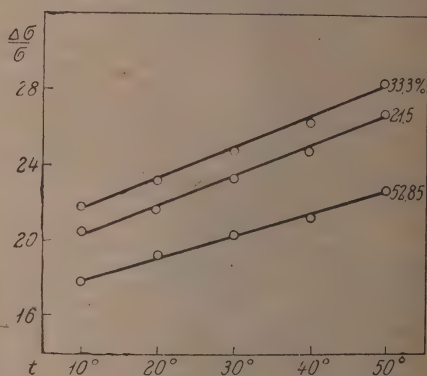


Рис. 4.

низкой по сравнению с другими точкой плавления, около  $-38,9^\circ\text{C}$ . Как мы отметили выше, величина поверхностного натяжения системы в точке состава, соответствующей этому соединению, максимально отклоняется от аддитивности.

Наконец, соединение это характеризуется наименьшим температурным коэффициентом поверхностного натяжения.

При экстраполяции на более высокие температуры, при условии постоянства температурного коэффициента, мы можем найти ту температуру, при которой  $\sigma_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  должно было бы быть равно  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ . Эта температура оказывается около  $165^\circ$ . При этой температуре мы имели бы, благодаря малой величине температурного коэффициента для 33 мол. % кислоты, отчетливо выраженный максимум на диаграмме состав — свойство.

<sup>1</sup> Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, изд. 1887, стр. 200.



В заключение выражаем благодарность проф. М. И. Усановичу за проявленный им интерес к нашей работе.

### Выводы

1. Получены изотермы поверхностного натяжения системы серная кислота — вода для  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $40^{\circ}$  и  $50^{\circ}$ .

2. Рассчитан температурный коэффициент поверхностного натяжения в промежутке от  $10^{\circ}$  до  $50^{\circ}$ . Найдено, что на диаграмме температурный коэффициент—состав имеется минимум при  $33,3\%$  мол. серной кислоты, что соответствует соединению  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

3. Рассчитано отклонение от аддитивности в интервале от  $10^{\circ}$ — $50^{\circ}$ . Найдено, что на диаграмме отклонение от аддитивности—состав имеется не смещающийся с температурой максимум, приходящийся именно на эту концентрацию, причем максимум при  $10^{\circ}$  лежит выше, чем при  $50^{\circ}$ .

Поступило в Редакцию  
21 сентября 1934 г.

## СОЕДИНЕНИЯ ПИРИДИНА С ТРЕХВАЛЕНТНЫМ ИОДОМ

О. О. Магидсон и И. Б. Лосик

Синтетический отдел Научно-исследовательского химико-фармацевтического института НКТП (в Москве)

Открытые Вильгеродом свойства иода в бензольном цикле присоединять 2 атома хлора и переходить в трехвалентное состояние, <sup>1</sup> которое затем путем окисления можно довести и до пятивалентного, <sup>2</sup> должны были в какой-то мере отразиться и на пиридиновом цикле, поскольку в пиридиновом цикле мы имеем сочетание свойств алифатических соединений ( $\alpha$ -и  $\gamma$ -положения) со свойствами ароматических соединений ( $\beta$ -положение). Возможность иодо-дихлоридов в пиридине нового ряда облегчалась еще тем, что нахождение в цикле гетеро-атома азота вносящего в молекулу основные свойства, должно было для ряда соединений создавать еще большую стабильность соединений с трехвалентным иодом, чем это мы имеем в бензольном ряду. Такое стабилизирование иодохлоридов наблюдал и Вильгеродт, изучая полученный им дихлорид ана-иодхинолина.<sup>3</sup> В наших работах по иодпроизводным пиридина<sup>4</sup> мы наблюдали в реакции diaзотирования иодаминопиридина образование продукта, обладающего окислительным действием, что и побудило нас подвергнуть изучению иодохлориды и иодозосоединения пиридина. О двух соединениях этого ряда мы имеем краткие указания в фр. пат. № 621989,<sup>5</sup> где описаны дихлориды 3-иодпиридина и 2-хлор-5-иодпиридина. Нами получены соединения с трехвалентным иодом в положении 5, имеющие заместители в положении 2: хлор, амино-ацетамин и метокси. Наиболее устойчивым из них оказался ацетаминиодидхлорид, который еще через 4 месяца своего хранения содержал  $\frac{2}{3}$  своего хлора, что соответствует бензольному ряду, где дихлорид параиоданилина тотчас же разлагается, а дихлорид *p*-иодацетанилида через месяц почти не дал изменения.<sup>6</sup> В отличие от бензольного ряда  $\alpha$ -амино-,  $\beta'$ -иодпиридин способен давать достаточно устойчивый дихлорид, и только его иодозосоединение оказалось уже неустойчивым. Наименее устойчивым из изученных дихлоридов явился дихлорид  $\alpha$ -метокси- $\beta$ -иодпиридина; который уже через 12 часов хранения содержал только 80% хлора, в то время как близкий к нему хлор- $\beta'$ -иодпиридин через 12 часов содержал 90%. Попытки получить дихлорид  $\alpha$ -иодпиридина были неудачны: отслаивавшийся при пропуске хлора в хлороформенный раствор  $\alpha$ -иодпиридина слой не давал значительного содержания активного хлора.

Определение активного хлора и кислорода нами производилось титриметрически гипосульфитом по Вильгеродту.<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Willgerodt, J. pr. Ch. (2) 33, 154 (1886).

<sup>2</sup> Willgerodt, Ber. 26, 1307 (1893); 29, 1568 (1896).

<sup>3</sup> Willgerodt, Die organische Verbindungen mit mehrwertigen Jod, стр. 175, 1914.

<sup>4</sup> Ber. 58 113 (1925), а также Труды НИХФИ, вып. 16, стр. 23.

<sup>5</sup> Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Cbl. 1927, II, 1089.

<sup>6</sup> Willgerodt, loc. cit, стр. 104.

<sup>7</sup> Ibid., стр. 22

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\alpha$ -хлор- $\beta'$ -иоддихлоридпиридин. 4 части  $\alpha$ -хлор- $\beta'$ -иодпиридина<sup>8</sup> растворились в 25 см<sup>3</sup> хлороформа и обрабатывались газообразным хлором в течение двух часов. Уже через 15—10 мин. раствор желтеет, и из него начинает выпадать желтый кристаллический осадок. Кристаллы отсосаны и высушены в вакууме. Выход 4,8 г, или 96%. Мелкие, желтые иглы, пахнущие хлором. Температура плавления 107° с разложением. Мало растворим в бензоле, хлороформе. В ледяной уксусной кислоте растворяется лишь при нагревании. Свежеприготовленный препарат дал при анализе по Вильгеродту:

0,3252 потребовали 20,9 см<sup>3</sup> 0,1 н. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NJCl<sub>2</sub>. Вычислено акт. Cl% 22,8, найдено акт. Cl% 22,8. При состоянии дихлорида в закрытой банке через 2 часа найдено акт. Cl 22,1%, а через 12 час.—20,3%

$\alpha$ -хлор- $\beta'$ -иодозопиридин. Полученный дихлорид обрабатывался в ступке раствором соды, пока промывная вода от осадка не давала нейтральной реакции. Дихлорид постепенно теряет кристаллический вид и желтый цвет и переходит в белый аморфный порошок, плавящийся с отщеплением иода выше 200°.

Анализ на акт. кислород: 0,1356 г потребовало 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> ONJCl. Вычислено 0%: 6,26, найдено 0%: 6,25.

$\alpha$ -амино- $\beta'$ -иоддихлоридпиридин. Полученный по способу Магидсона и Меньшикова<sup>9</sup>  $\alpha$ -амино- $\beta'$ -иодпиридин в растворе хлороформа при сильном охлаждении обрабатывался хлором в течение 3 часов. При прибавлении к этому раствору лигроина отделился слой желтого масла, который был перелит в стаканчик. Через несколько часов масса закристаллизовалась в виде желто-оранжевых мелких кристаллов. Точка плавления 133° с разложением. Мало растворим в хлороформе, несколько более в ледяной уксусной кислоте на холоду и хорошо в ней растворим при нагревании.

Анализ I. 0,0651 г потребовало 4,5 см<sup>3</sup> 0,1 н. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

II. 0,0594 г 4,1 " 0,1 "

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>JCl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 24,4; найдено %: Cl: I 24,5; II 24,2.

Попытки получить соответственно дихлорид *p*-иоданилина не дали положительных результатов.

$\alpha$ -амино- $\beta'$ -иодозопиридин. Дихлорид обрабатывался 10%-ым раствором соды; при этом образовалась темная смола, из которой выделить индивидуальный продукт не удалось.

$\alpha$ -ацетамин- $\beta$ -иоддихлоридпиридин<sup>9</sup> получен аналогично из  $\alpha$ -ацетамин- $\beta'$ -иодпиридина в хлороформенном растворе в течение 5 часов. Желто-оранжевый кристаллический осадок. При определении т. пл. вещество начинает изменяться при 170° и разлагается при 220°. Почти нерастворим в хлороформе, хорошо растворим в горячей ледяной уксусной кислоте.

Анализ. 0,1692 требует 10,05 см<sup>3</sup> 0,1 н. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>JCl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 21,29; найдено %: Cl 21,25.

Дихлорид отличается относительно большей устойчивостью. Так, через 12 мес хранения процент Cl = 20,4, а через 4 месяца процент Cl = 14,2.

$\alpha$ -ацетамин- $\beta$ -иодозопиридин. Дихлорид обрабатывался при охлаждении слабым раствором соды; по мере превращения желто-оранжевый кристаллический осадок изменялся в аморфный, белый. Осадок отсасывался, промывался, иод и сушился над серной кислотой. Т. пл. 155°

0,0798 г потребовали 5,4 см<sup>3</sup> 0,1 н. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J. Вычислено акт. O%: 5,7. Найдено %: O: 5,4.

<sup>8</sup> Магидсон и Меньшиков, Ber. 58, 116 (1925); Труды НИХФИ, ibid. стр. 28.

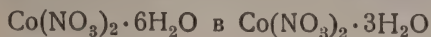
<sup>9</sup> Ibid.



$\alpha$ -метокси- $\beta'$ -иод-дихлорид-пиридин получен пропусканием хлора раствор 2 г  $\alpha$ -метокси- $\beta'$ -иодопиридина в 15 см<sup>3</sup> хлороформа при охлаждении в течение 4 $\frac{1}{2}$  часов. При этом выпал желтый кристаллический осадок, плавящийся при 119° с разложением. В уксусной кислоте на холоду не растворяется, при нагревании растворяется с отщеплением хлора. Растворим в хлороформе. При нагревании хлороформенного раствора выделяет хлор.

Титрование в среде уксусной кислоты без добавления HCl: 0,2649 г требует 16,2 см<sup>3</sup> 0,1 н. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>ONJCl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 23,2; найдено %: 23,7.  
Через 12 часов хранения Cl % 17,9.

Поступило в Редакцию  
25 сентября 1934 г.

РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТНОКИСЛОГО КОБАЛЬТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ТОЧКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ

А. Вальдман и Л. Л. Клячко-Гурвич

Лаборатория термодинамических исследований МГУ

## 1. Определение растворимости

Азотнокислый кобальт в производстве получается действием азотной кислоты на  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  или металлический кобальт и кристаллизацией  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из кислых растворов. В виду этого важно знать растворимость  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в зависимости от различной кислотности растворов. Не менее важно знать, как влияет кислотность на изменение точки превращения  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Эти данные могут служить для установления рациональных условий получения и кристаллизации  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В литературе описаны три кристаллогидрата азотнокислого кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Funk<sup>1</sup> дает растворимость гидратов азотнокислого кобальта в воде в зависимости от температуры и точки превращения кристаллогидратов. По его данным точкой превращения  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  является  $55^\circ\text{C}$ , и она лежит ниже точки плавления пестицидгидрата, а точкой превращения  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  является  $-21^\circ\text{C}$ . Таким образом область существования  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  — является температура ниже  $-21^\circ$ ; для  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — температура от  $-21^\circ$  до  $55^\circ$ , а выше  $55^\circ$  — тригидрат  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Для определения растворимости  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  мы применили следующую аппаратуру и метод анализа. В термостате терморегулятор поддерживал температуру точностью  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Растворы  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  при различных концентрациях  $\text{HNO}_3$  перемешивались с твердым осадком азотнокислого кобальта в пробирках формы Leynhofferr'a и Sanders'a с ртутными затворами. Перемешивание производилось интубообразной мешалкой. Пробы набирались пипеткой с притертым к ней наконечником. Наконечник наполнялся стеклянной ватой для отфильтрования от твердой фазы; при выливании пробы из пипетки в бюксы предварительно снимался наконечник. При определении растворимости при  $80^\circ$  пипетка и наконечник нагревались до  $80^\circ$ — $90^\circ$ , чтобы не дать закристаллизоваться отбираемой пробе. Одновременно набирались пробы на анализ содержания  $\text{HNO}_3$  и на содержание  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

Содержание  $\text{HNO}_3$  определялось титрованием  $\text{KOH}$  с индикатором конго-рот; последний более подходит для этого титрования.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  определялся в виде  $\text{CoSO}_4$  весовым методом.

Анализ твердой фазы производился над кристаллами, непосредственно вынутыми из пробирки и быстро отжатыми от маточного раствора между листками фильтровальной бумаги. Когда же кристаллы были слишком мелкими, то для анализа они выращивались в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из насыщенного, находящегося в равновесии раствора; эксикатор помещался в термостате.

<sup>1</sup> Funk, Z. anorg. Ch. 20, 408 (1899).

Для определения растворимости при 25° С нами была дважды перекристаллизована соль  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  х. ч. из слабо кислого раствора, причем раствор нагревался не выше 40°.

Для того, чтобы получить насыщенный при 80° раствор  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  с твердой фазой на дне, нам пришлось шестиводную соль перевести в трехводную. При этой тем-

ТАБЛИЦА 1

Темп.	‰ к-ты	Растворим. в ‰ б/вод. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Анализ твердой фазы
25°С	0	50,57	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	1,25	49,35	
	2,41	47,90	
	6,15	44,88	
	14,05	38,00	
	19,76	34,02	
	24,81	30,00	
	30,87	26,87	
	39,02	21,85	
	39,59	21,68	
80°С	0	67,86	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	2,53	67,40	
	3,85	67,28	
	5,15	67,64	
	6,20	66,10	
	8,67	64,80	
	9,50	63,82	
	10,27	63,68	

пературе в равновесии с насыщенным раствором может существовать только трехводная соль; однако кристаллизационная вода шестигидрата полностью растворяется при 80° выпадающими при 56° трехгидрат.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  мы получали продолжительным выпариванием кристаллизационной воды шестигидрата на водяной бане при 80°—85° при добавлении небольших порций  $\text{HNO}_3$  для избежания разложения соли.

Данные, полученные нами при определении растворимости в присутствии  $\text{HNO}_3$ , приведены в табл. 1.

Согласно этим данным вычерчены изотермы при 25 и 80 (рис. 1 и 2).

Изотерма при 25° С представляет собой нисходящую кривую по мере увеличения концентрации кислоты. При этой температуре не точки перехода шестиводной соли в менее водную соль. Анализ твер-

фаз при различных концентрациях кислоты в растворе показывал на существование только шестиводной соли. Кривая до точки, соответствующей 25‰ кислоты, идет круто вниз и имеет вид почти прямой линии. Дальше она идет более отлого.

Изотерма при 80° С также не имеет

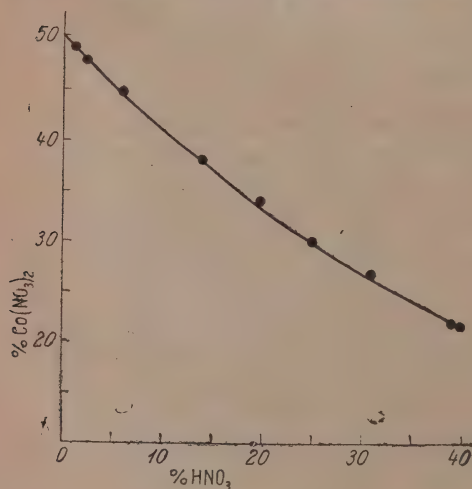


Рис. 1. Кривая растворимости  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в зависимости от содержания в растворе  $\text{HNO}_3$ .  $T = 25^\circ$ . Твердая фаза  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

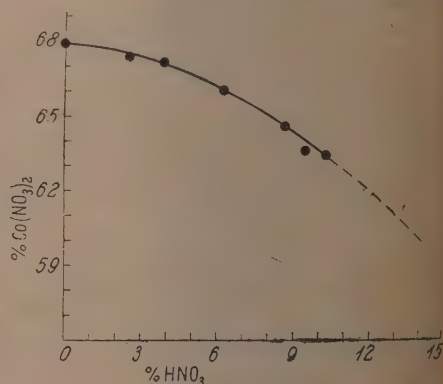


Рис. 2. Кривая растворимости  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в зависимости от содержания в растворе  $\text{HNO}_3$ .  $T = 80^\circ$ . Твердая фаза  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

изломов, которые указали бы на существование кристаллогидрата менее водного по сравнению с трехгидратом. Последний был обнаружен в твердых фазах растворов различной концентрации  $\text{HNO}_3$ . Кривая имеет вид нисходящей вогнутой вверх линии



причем линия, соединяющая точки, соответствующие 0 и 4% кислоты, почти параллельна оси абсцисс. Дальше кривая идет круто вниз.

## II. Определение точки превращения кристаллогидратов

Нами были исследованы точки перехода  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  в воде dilatометрическим и термометрическим методами. Первым методом нами также исследовано влияние различных концентраций  $\text{HNO}_3$  на смещение точки перехода. Dilатометрический метод нам дал следующие результаты, показанные в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Т°С	% в растворе											
	0%		4,3%		10,4%		16,05%		26,75%		30,87%	
	$v$ в $m/m^3$	$\Delta v$ в $m/m^3$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$
37	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,6	0,0	0,6				
38	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7	0,6	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6
39	1,0	0,5	1,1	0,7	1,3	0,7	1,4	0,8	1,3	0,7	1,4	0,8
40	1,5	0,6	1,8	0,7	1,9	0,8	2,2	0,8	2,1	0,8	2,2	0,8
41	2,1	0,6	2,5	0,9	2,7	0,7	3,1	1,0	3,0	0,9	3,0	0,8
42	2,7	0,6	3,4	0,9	3,4	0,7	4,1	1,0	3,8	0,8	4,5	1,5
43	3,3	0,6	4,3	0,9	4,1	0,7	5,1	1,0	4,7	0,9	7,0	2,5
44	3,9	0,7	5,2	0,9	4,9	0,8	6,0	0,9	6,4	1,7	9,2	2,2
45	4,6	0,7	6,2	1,0	5,7	0,8	7,1	1,1	9,0	2,6	11,5	2,3
46	5,5	0,9	7,3	1,1	6,6	0,9	8,3	1,2				
47	6,4	1,0	8,4	1,1	7,6	1,0	9,6	1,3				
48	7,4	1,0	9,4	1,0	8,6	1,0	11,0	1,4				
49	8,4	1,1	10,5	1,1	9,5	0,9	13,2	2,2				
50	9,5	1,1	11,5	1,0	10,4	0,9	17,1	3,9				
51	10,5	1,0	12,6	1,1	11,8	1,4	21,1	4,0				
52	11,5	1,0	13,8	1,2	13,4	1,4						
53	12,7	1,2	15,7	1,9								
54	13,8	1,1	18,0	2,1								
55	16,0	2,2										
56	18,1	2,1										

Точка превращения для нейтрального шестигидрата находится при температуре 54—55°С. Точки превращения кристаллогидратов в присутствии азотной кислоты лежат ниже температуры превращения гидратов в нейтральной среде, а именно:

Для кислоты	4,3 %	при температуре	52°
"	10,4 %	"	50°
"	16,05%	"	48°
"	26,75%	"	43°
"	35,87%	"	41°

На основании этих данных получена кривая (рис. 3), показывающая, как смещаются точки перехода в присутствии кислоты различной концентрации.

Точка перехода для шестигидрата, определенная термометрическим методом, найдена нами при темп. 53,4°.

## Выводы

1. Получены изотермы растворимости  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  при 25° и 80°С в присутствии  $\text{HNO}_3$ . Твердая фаза при 25° имеет состав  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , при 80° —  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .

2. Из полученных изотерм можно заключить, что азотная кислота сильно изменяет соотношение между  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в растворе; последнее особенно заметно для изотермы при  $25^\circ$ :

‰ к-ты	‰ содерж. в растворе	Колич. мол. $\text{H}_2\text{O}$ на 1 мол. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
0	50,57	9,95
6	44,88	11,07
14	38,00	12,81
25	20,85	15,24
40	21,50	17,30

3. Изогидрическая кристаллизация  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  будет гораздо более эффективна, нежели изотермическая в виду большого температурного коэффициента.

4. Из данных растворимости соли при  $80^\circ$  и  $25^\circ$ , при которых имеются различные данные фазы, следует, что если вести кристаллизацию, насыщая раствор до  $80^\circ$  и затем охлаждая его до  $25^\circ$ , то в результате этого охлаждения весь раствор затвердевает в кристаллы. При этом 39,5%  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  выпадает в виде  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  и 60,5% в виде  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

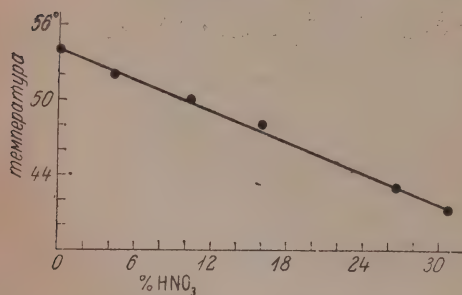


Рис. 3. Смещение точек перехода  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от содержания в растворе  $\text{HNO}_3$ .

5. При желании получить только три гидрат следует насытить раствор при  $80^\circ$  и охладить до температуры немного выше  $56^\circ$ . При этом 39,5%  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , содержащегося в растворе, выпадает в виде  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

6. Для получения кристаллов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  без примеси  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  не нужно доводить раствор до насыщения при  $80^\circ$ , а достаточно довести его до концентрации 62,88%  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , при охлаждении раствор такого состава весь затвердевает в кристаллы

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . До такой концентрации можно довести раствор, делая его насыщенным при  $56^\circ$  (температура плавления  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ); а затем незначительно охладить его и получить кристаллы шестигидрата. Следовательно температура, при которой возможно выпаривать раствор, может быть снижена до  $56^\circ$ .

7. Найдены температуры перехода  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  без кислоты и в присутствии кислоты dilatометрическим методом.

Поступило в Редакцию  
25 сентября 1934 г.

## О ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ КАТАЛИЗЕ

## II. ТЕХНИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

А. С. Гинзберг

Химическая лаборатория Ботанического института Академии Наук СССР

В первой статье о гидрогенизационном катализе,<sup>1</sup> опубликованной совместно с А. П. Ивановым, мною было отмечено, что при нашем способе осаждения палладия на мелко раздробленных металлических носителях (никкель, железо, алюминий, олово, бериллий и др.) легко, просто и быстро получается очень активный катализатор, который, не нуждаясь ни в какой очистке, немедленно же может быть пущен в работу.

Удобство и простота получения стойкого катализатора с постоянной и высокой активностью выдвинули задачу упрощения аппаратуры при гидрогенизации в такой мере, чтобы можно было любое непредельное вещество и в любой лабораторной обстановке подвергнуть гидрогенизации с точным учетом количества поглощенного водорода. Этим путем можно было бы легко устанавливать для каждого непредельного соединения показатель его ненасыщенности, его „водородное число“, его константу.

Задача эта в настоящее время нами разрешена, и мы можем предложить широким массам смело оперировать с легко доступным и очень активным катализатором, с которым через 5—15 минут можно уже иметь числовой показатель — водородное число — данного непредельного соединения или данной естественной либо искусственной смеси непредельных соединений.

Такая популяризация и доступность каталитической реакции гидрогенизации сильно расширяет область применения ее и дает возможность вовлекать в изучение новые классы и группы соединений, равно как легко превращать непредельные соединения в предельные. В дальнейшем (в следующих статьях) будут приведены результаты распространения этой реакции на классы жирных и эфирных масел получения для них новых констант — водородные числа; здесь же мне хотелось бы дать сжатое описание аппаратуры и методики проведения этой реакции так, как она проводится у нас в лаборатории.

Под названием „водородное число“ мы будем понимать то число  $см^3$  водорода, приведенного к  $0^\circ$  и 760 мм давления с вычетом водорода, поглощенного алладием, которое по расчету должно пойти на 1 г исходного вещества.<sup>2</sup>

Берется обыкновенная колба, в 150—250  $см^3$  емкости, закрываемая плотноходящей хорошей простой пробкой или резиновой (предварительно прокипяченной) оследовательно в воде, спирте  $96^\circ$  и укусном эфире, так как в каучуке имеется римесь серы, а при гидрогенизации она может увлекаться растворителем, ее же

<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О., 62, 1991 (1930).

<sup>2</sup> В литературе имеется под этим же названием предложенная константа A. Grün und olden (Z. f. Öl- und Fettindustrie, 44, 2, 1924) и С. Фокиным (Ж. Р. Х. О. 40, 700, 1908). О них подробнее будет сказано в следующей статье.



присутствие отравляет катализатор); через пробку проходят две трубки (рис. 1) одна прямая, доходящая до центра колбы и служащая для вливания через нее гидрогенизируемого вещества и катализатора, другая — короткая, изогнутая по

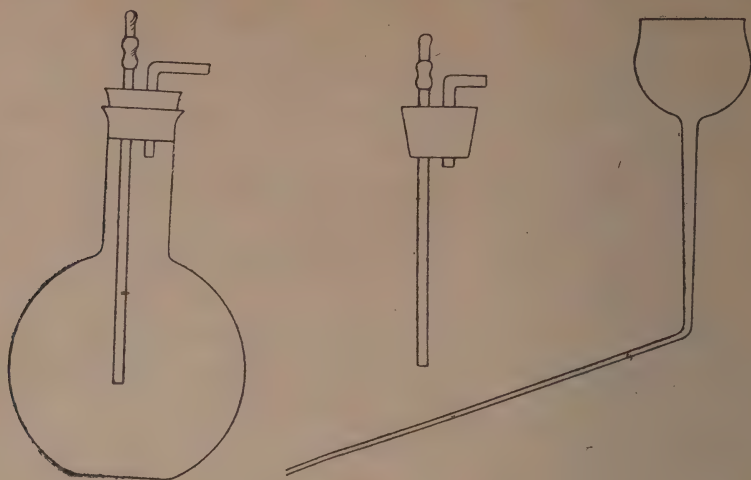


Рис. 1.

прямым или тупым углом, сообщаясь при помощи каучуковой трубки с бюреткой с водородом. В колбу всыпаем 1 г Ni (или Fe), заливаем 5 см<sup>3</sup> спирта и взболтав, привязываем к каретке качалки; изогнутую трубку соединяем с бюреткой

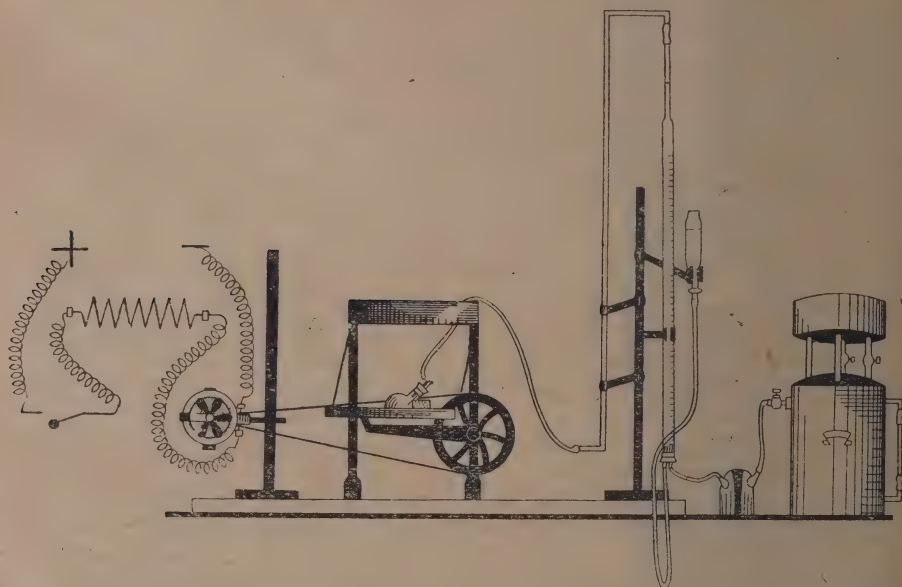


Рис. 2.

(рис. 2), укрепленной на штативе краном вверх и снизу закрытой пробкой, через которую пропущены две трубки, одна — для сообщения на длинной каучуковой трубке с делительной воронкой, грушей или другим подобным сосудом, наполненным водой (система сообщающихся сосудов), другая — через промывную склянку с щелочным 2%-ым раствором пирогаллола — с газометром, заключающим запас

электролитического или тщательно очищенного водорода. <sup>1</sup> Когда прибор собран, закрываем зажимом сообщение бюретки с промывной склянкой, открываем верхний кран бюретки и у сосуда с водой; при подъеме груши с водой, заполняем всю бюретку водой, закрываем верхний ее кран и открываем сообщение с водородом, регулируя зажимом его ход; вода вытесняется входящим водородом обратно в грушу, бюретка наполняется водородом и, если теперь, закрыв кран у груши, открыть верхний кран бюретки, то водород пойдет через всю систему, которую и надо поддерживать некоторое время под током водорода до полного вытеснения из нее воздуха. Затем устанавливаем воду в бюретке на нуле, ставя верхний мениск воды в груше при открытом кране против нуля бюретки, и закрываем затем в груше кран; после этого под медленным током водорода вносим в колбу через особую воронку (рис. 1), пропущенную сквозь длинную трубку, раствор гидрируемого вещества, взятого в количестве 0,5—1,0 г и растворенного в 10—15 см<sup>3</sup> спирта, ксусноэтилового эфира и т. п., затем закрываем ток водорода зажимом и быстро, при легком покачивании колбы рукой, вливаем через чистую воронку раствор 0,1 г палладия (PdCl<sub>2</sub>·2NaCl <sup>2</sup>), полученного растворением его в 1—2,5 см<sup>3</sup> воды последующим добавлением 2—1,5 см<sup>3</sup> спирта; после этого немедленно закрываем резиновым оппачком отверстие, через которое производилось вливание жидкостей, закрепляем колбу в наклонном положении изогнутой трубкой вверх на каретке для встряхивания, включаем мотор, покачиваем средним темпом и, открыв кран, соединяющий грушу сообщающихся сосудов с водой, вводим последнюю в бюретку вместо поглощаемого водорода (если нет мотора и качалки, встряхивание можно производить руками). Поглощение начинается обыкновенно немедленно или через несколько секунд по высоте воды в бюретке, приводимой к атмосферному давлению приставлением уровня воды в груше к уровню в бюретке, можно отсчитывать каждые полминуты или минуту скорость поглощения водорода гидрируемым веществом (ср. ст. первую, 1. с.); через 5—15 минут (в единичных случаях до 30 и более) гидрирование заканчивается, и уровень воды в бюретке больше не поднимается в течение 1—2 минут.

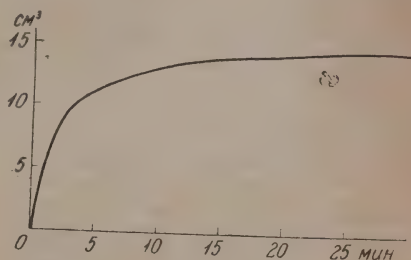


Рис. 3. Кривая поглощения водорода 0,1 г PdCl<sub>2</sub>·2NaCl.

Когда опыт окончен, записывают  $t$  и давление, при которых опыт производился, и пересчитывают число см<sup>3</sup> водорода при 0° и 760 мм давления на 1,0 г вещества; это и есть „водородное число“; при этом однако необходимо произвести поправку на поглощение определенного количества водорода палладием.

Из ряда опытов было установлено, что катализатор, т. е. 1 г никкеля и 0,1 г PdCl<sub>2</sub>·2NaCl, поглощают при работе приводимое ниже в таблице число см<sup>3</sup> водорода, которое надо вводить как поправку при окончательном подсчете.

Число см<sup>3</sup> водорода, приведенное к 0° и 760 мм давления, поглощаемое нашим катализатором (см. рис. 3):

1 мин	5,5 см <sup>3</sup>	7 мин	12,1 см <sup>3</sup>	13 мин	13,8 см <sup>3</sup>	19 мин	14,4 см <sup>3</sup>
2 „	8,0 „	8 „	12,5 „	14 „	13,9 „	20 „	14,4 „
3 „	9,8 „	9 „	12,9 „	15 „	14,0 „	21 „	14,5 „
4 „	10,5 „	10 „	13,2 „	16 „	14,1 „	22 „	14,6 „
5 „	11,1 „	11 „	13,4 „	17 „	14,2 „	23 „	14,7 „
6 „	11,6 „	12 „	13,6 „	18 „	14,3 „	24 „	14,8 „

<sup>1</sup> Когда весь прибор собран, обязательно надо его проверить, чтобы убедиться, что он в местах соединения не пропускает водорода.

<sup>2</sup> Удобнее всего брать готовую комплексную соль PdCl<sub>2</sub>·2NaCl; если ее нет, то можно легко изготовить из PdCl<sub>2</sub> и соответственного количества NaCl (на 1,0 PdCl<sub>2</sub> — 0,65 NaCl), растворяя их в десятикратном количестве воды; для опытов следует этот раствор смешивать равным или двойным количеством спирта.

Итак, для производства опыта и расчета необходимо знать: вес взятого вещества —  $p$ , наблюдаемый объем поглощенного водорода —  $Vt$ , барометрическое давление —  $B$ , температуру опыта  $t$ , упругость водяного пара при температуре опыта —  $d$ , коэффициент расширения газов —  $\alpha \left( \frac{1}{273} \right)$ , и тогда объем поглощенного газа на 1 г вещества вычисляется по формуле.

$$V_0 = \frac{Vt(B-d)}{760(1+\alpha t) \cdot p}$$

Из полученного  $V_0$  надо вычесть то количество водорода, которое согласно таблице поглощается палладием при температуре опыта.

Полученные этим путем цифры хорошо совпадают с вычисляемыми теоретически, как это нами проверено на громадном числе опытов.

Если желательно прогидрогенизировать какое-либо непредельное вещество в большом количестве без учета поглощенного водорода, то можно рекомендовать способ, также часто применяемый у меня в лаборатории. Состоит он в том, что в качестве носителя берется магний в порошке; пара  $MgPd$  действует не только как катализатор, легко разрывающий многократную связь, но эта пара довольно сильно, а при нагревании даже бурно, вытесняет водород из спирта, к которому можно прибавлять довольно много воды; получается одновременно и выделение водорода *in statu nascendi* и каталитический разрыв многократной связи. Колба (или бутылку) можно взять любой величины, в зависимости от количества вещества и растворителя (мы брали по 200—300 г вещества и пол-литра водного спирта), закрыть ее пробкой, через которую пропущена довольно широкая трубка, загнутая кверху и соединенная с бюреткой с водородом или газометром в качестве водородного клапана. Гидрировать приходится конечно дольше, но работа, например на качалке, идет автоматически и почти не требует внимания.

Никкель мы употребляем восстановленный в струе водорода из окиси либо из углекислой, муравьинокислой или щавелевой соли при  $220^\circ$ — $300^\circ$ ; железото же самое, или можно взять готовый препарат, применяемый в аптеках под названием *Ferrum hydrogenio reductum*.

Еще несколько слов о наиболее удобном способе регенерирования палладия из отработанного катализатора.

Сухой отработанный катализатор помещают в экстрактор Сокслета и, после извлечения эфиром и др. подходящим растворителем остатков органического вещества, переносят в испарительную чашку и повторно кипятят с разбавленной соляной кислотой до полного растворения металла-носителя. Оставшийся палладий промытый, растворяют в крепкой соляной кислоте (1,19), нагревая на водяной бане и прибавляя небольшими порциями пергидрол (ср. Тредвел, Курс аналитической химии, 1930, т. 1, стр. 536). Солянокислый раствор выпаривают на водяной бане досуха, затем разбавляют водой и снова выпаривают и т. д. до полного удаления остатков хлористого водорода.

При такой работе тем же количеством палладия можно произвести громадное число определений.

Работа произведена была при материальной поддержке Комитета по химизации народного хозяйства, и в ней деятельную помощь мне оказывали Н. К. Юрашеский и Е. Е. Евдокимова.

Поступило в Редакцию  
30 сентября 1934 г.



## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОЙ СОЛИ  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  И ЕЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

М. С. Сканави-Григорьева и Э. Б. Штернин

лаборатория общей химии ЛХТИ и Физико-химическая лаборатория Института химии ЛГУ

Концентрированные водные растворы представляют собою настолько сложные системы, что ряд вопросов, связанных с состоянием электролита в них, до сих пор не имеет исчерпывающего ответа.

Все точки зрения на природу растворов охватывают только часть явлений, существующие теории растворов находят более или менее удачное приложение лишь в ограниченной области разведений. Так, теория Debye-Hückel—Häuser<sup>1</sup> хорошо оправдывается в области разведений от 0,03 до 0,005 мг/л. Очень хорошие совпадения показали измерения электропроводности, сделанные Schedlowsky<sup>1</sup> и Семенченко<sup>2</sup> с сотрудниками в гораздо более совершенных установках, чем обычный Кольраушевский метод).

Но в областях больших концентраций электролита, не говоря уже о концентрациях, близких к 100%-ным, природа растворов в значительной мере усложняется, появляются новые факторы, явления накладываются одно на другое и частью перекрывают друг друга так, что дать хотя бы приближенную физическую картину чрезвычайно затруднительно.

Осложняется вопрос еще тем обстоятельством, что в области концентрированных растворов, кроме прежних классических работ Саханова,<sup>3</sup> Рабиновича<sup>4</sup> и немногих других, экспериментального материала накоплено в общем очень мало, особенно по сравнению с неводными и разведенными растворами и именно в отношении измерений электропроводности, вязкости и плотности. Правда, по электропроводности кристаллов и расплавленных солей, особенно за последние годы, сделано сравнительно большое количество исследований, но всем известно, с какими трудностями сопряжены эти измерения, как чувствительна электропроводность ко всем посторонним влияниям.

При изучении концентрированных растворов трудности заключаются в сравнительно высоких температурах плавления солей и в сравнительно малой их растворимости при обыкновенной температуре, т. е. вернее в невозможности получать высокие концентрации при обыкновенной температуре. По тому кривые электропроводности приходилось экстраполировать до высоких концентраций, как это делал

<sup>1</sup> Schedlowsky, J. Am. Chem. Soc. 52, 1793 (1930); 54, 1411 (1932).

<sup>2</sup> Семенченко, Ерофеев и Серпинский, Ж. О. Х. 2, 873, 1932; Успехи химии, II т., вып. I, 16.

<sup>3</sup> Саханов. Исследования в области электрохимии, Одесса 1913 и 1916 гг.; Z. Ch. 21, 177, 1917.

<sup>4</sup> а) Z. phys. Ch. 99, 317, 338, 417, 434, (1921).

б) Труды Ин-та им. Карпова, вып. 4, стр. 41, 1925 г.

Рабинович в своих работах, и только в одном случае, опубликованном в 1925 г. ему удалось получить из опыта всю кривую до 100% соли.

Поэтому мне казалось интересным: 1) посмотреть еще раз на новом материале, как ведет себя соль в смысле электропроводности при переходе из кристаллического в расплавленное состояние и что делается с солью при прибавлении первых капель воды; 2) обследовать кривую электропроводности концентрированных растворов в смысле аномалии, обычно наблюдаемой в неводных растворах; 3) показать температурную зависимость электропроводности и вязкости.

Нам удалось работать с таким объектом, который имеет два больших преимущества: 1) он плавится при температуре 109,6°, сравнительно низкой; 2) чрезвычайно растворим и смешивается с водой во всех отношениях.

Это именно комплексная соль состава  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ ,<sup>2</sup> обследованная подробно Zawidzky,<sup>3</sup> легко доступная к получению и относительно стойкая: она не разлагается при нагревании до 140°, а выше летит без разложения.

Относительно методики нашей работы можно для краткости сообщить только следующее.

ТАБЛИЦА 1

а) Электропроводность расплавленной соли

$t^\circ$	110°	112°	113°	115°	118°	120°	123°
$\kappa$	0,134	0,142	0,150	0,156	0,168	0,174	0,187

б) Вязкость расплавленной соли в форме отношения времени истечения соли ( $\tau$ ) по времени истечения воды при 100° ( $\tau_{100}^\circ$ )

$t^\circ$	110°	120°	124°
$\frac{\tau}{\tau_{100}^\circ}$	12,05	10,62	9,95

ТАБЛИЦА 1-а

Электропроводность соли при постепенном нагревании ( $\rightarrow$ ) и охлаждении ( $\leftarrow$ ) кристаллов

$t^{\circ}$	80°	85°	90°	95°	100°	103°	107°	109°	110°	113°	Через 2 час 113°	
Нагревание	I	—	—	0,00296	—	0,00475	—	—	—	0,0106	0,0211	0,15
	II	—	—	—	—	—	0,0071	0,0081	0,0101	0,0204	0,15	
Охлаждение		0,0061	0,0318	—	0,0958	—	0,123	—	—	0,143	—	0,15

<sup>1</sup> Loc. cit.

<sup>2</sup> Соль была указана мне А. И. Рабиновичем, за что приношу ему искреннюю благодарность.

<sup>3</sup> Zawidzky, Z. phys. Ch. 47, 721 (1904).



Соль получается сплавлением эквимолекулярных количеств нитратов серебра аммония  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с предварительной просушкой компонентов и промывкой их на чистоту. При охлаждении образуются хорошо выраженные кристаллы — кризисы.

Определения электропроводности велись по обычному методу Кольрауша, который для изучения концентрированных растворов является достаточно совершенным. Сосуд был подобран такой формы, которая годится для хорошо проводящих жидкостей, а именно: с расстоянием между электродами в 15 см и диаметром электродов в 5 мм. Константы для отдельных сосудов были в пределах от 30,2 до 58,3.

Вязкость определялась в вискозиметре Оствальда и давалась в форме отношения времени истечения раствора при температуре опыта ко времени истечения воды при 25°, помноженного на плотность, отнесенную к воде при 25°:

$$\frac{\tau}{\tau_{25^\circ}} \cdot \frac{d}{d_{25^\circ}},$$

при высоких температурах просто как отношение времени истечения соли ко времени истечения воды при 100°:

$$\frac{\tau}{\tau_{100^\circ}}.$$

Для определения электропроводности при разных температурах мы пользовались паровым термостатом, в котором воздушная камера с приборами, тщательно теплоизолированная термолитом и асбестом, омывалась парами кипящей жидкости. Термометр помещен был в непосредственной близости от сосуда с солью, но не самой соли, что создавало некоторый градиент температуры (см. ниже).

Для разных потребных для наших целей температур, мы употребляли очищенный толуол — температура кипения 110,6°, фракцию бутиловых спиртов, кипящих при 116°—119°, и амиловых — от 128—131°. В условиях опыта требуемая температура камеры поддерживалась очень точно в течение многих часов.

Всего промерено нами 20 растворов различной концентрации, — от 41,86% до 99,84%. Измерения электропроводности, вязкости и частью плотности велись при температурах в 25°, 103°, 109°, 110° и 112°. Затем были произведены измерения электропроводности и вязкости расплавленной соли при температурах в 110°, 112°, 115°, 118°, 120° и 124°. Особо был обследован 76,56% раствор, насыщенный при 25°, со стороны электропроводности, вязкости и плотности при разных температурах. Результаты всех этих измерений нанесены на соответствующие графики и таблицы.

Прежде всего интересно было проследить ход электропроводности для расплавленной соли (см. табл. 1 и 1а и рис. 1 и 1а).

Нас интересовало, что делается с электропроводностью при постепенном нагревании соли до температуры плавления; наблюдается ли здесь скачок электропроводности, или имеется более или менее плавный ход кривой. На рис. 1а нанесены результаты двух самых длительных опытов, продолжавшихся в течение восьми с половиной часов каждый.

Соль вносилась в сосуд для измерения электропроводности и подвергалась нагреванию. Так как мы пользовались обычным методом Кольрауша, то первые наблюдения электропроводности можно было делать только примерно около  $10^{-6}$ , затем электропроводность начинала постепенно и медленно расти во времени. На кривой отложены ее значения из двух опытов; время нагревания примерно совпадало; поэтому значения электропроводности для соответственных температур почти одинаковы. Недалеко от температуры плавления, когда соль начала заметно размягчаться и создавались отдельные расплавленные участки, рост электропроводности ускорился, но постоянные значения  $\kappa$  для каждой температуры достигнуты были лишь по прошествии не меньше 1½—2 часов, когда вся соль окончательно расплавилась и выравнились разнопроводящие соли. На участке кривой при 113° отложен этот рост во времени при одной и той же температуре от  $\kappa = 0,0211$  до  $\kappa = 0,150$  (см. правую ветвь кривой).

Затем мы поднимали температуру до 123°, подолгу задерживаясь на каждой отмеченной температуре, чтобы иметь постоянные значения  $\kappa$  (см. табл. 1).



Во II опыте мы поднимали температуру быстрее до  $123^{\circ}$ , и выше часа ждали пока установится не меняющееся дальше значение  $\chi$  для этой температуры, а затем 2 раза опускали и поднимали температуру, опять-таки каждый раз подолгу задерживаясь на каждой из отмеченных температур, чтобы установить постоянные значения  $\chi$  для соответственных температур. В этом случае при ходе вверх и вниз значения  $\chi$  оказывались одинаковыми.

Если при обратном окончательном ходе кривой мы затрачивали недостаточное время на каждой температуре, то при охлаждении, т. е. в нисходящей ветви кривой, получались гораздо большие значения  $\chi$ , чем в восходящей. В виду того, что соль наша переохлаждению не подвергается, нужно думать, что расхождения эти в значениях  $\chi$  (в восходящей и нисходящей ветвях) для нашего случая случайны и не соответствуют действительности.<sup>1</sup>

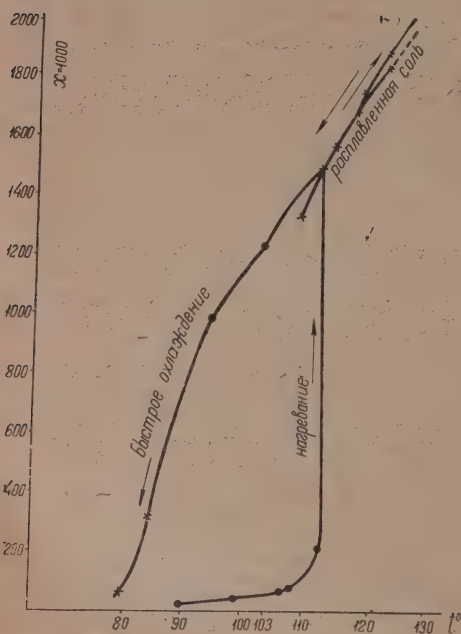


Рис. 1. Электропроводность соли (при постепенном нагревании кристаллов).

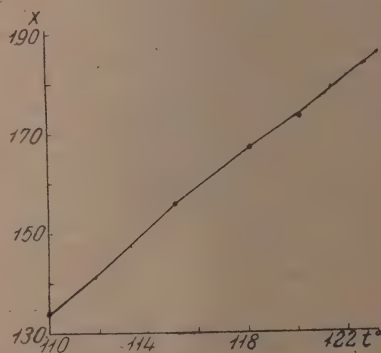


Рис. 1а. Электропроводность расплавленной соли.

На рис. 1 и 1а отложены значения  $\chi$  для расплавленной соли при разных температурах от  $110$  до  $123^{\circ}$ , рост ее с температурой. На рис. 2 вязкость, выра-

ТАБЛИЦА 2

Удельная электропроводность расплавленной соли и 13 растворов, измеренная при 4 температурах

t°	%	В процентах													
		100	99,84	97,13	94,03	90,24	87,75	86,32	85,13	80,31	77,05	76,56	72,93	72,77	60,13
103	—	—	0,150	0,152	0,310	0,396	0,434	0,461	0,579	0,648	0,669	0,700	—	0,706	
109	—	—	0,164	0,168	0,328	0,424	0,454	0,487	0,606	0,673	0,701	—	—	0,735	
110	0,134	0,138	0,167	0,171	0,334	0,431	0,458	0,491	0,610	0,676	0,709	—	0,718	—	
112	0,142	0,146	0,171	0,177	0,340	0,444	0,465	0,500	0,618	0,682	0,717	—	—	—	

<sup>1</sup> Сравни: Рабинович, Труды Института им. Карпова, loc. cit.

енная в форме отношения времени истечения соли ко времени истечения воды при  $100^\circ$  ( $\frac{\tau}{\tau_{100^\circ}}$ ), обратный электропроводности, почти прямолинейный ход прямой кривой (см. таблицы).

Затем нами изучена электропроводность различных растворов, начиная с концентрации почти  $100\%$ -ной и до  $41,86\%$ ; измерения велись при 4 температурах:  $103^\circ$ ,  $109^\circ$ ,  $110^\circ$  и  $112^\circ$  (см. рис. 3 и табл. 2) и вязкость некоторых из них (табл. 3).

Как видно из рис. 3, при каждой данной температуре удельная электропроводность  $\chi$  значительно падает с разведением, но прибавление первых капель воды (см.  $99,84\%$ ) мало отражается на электропроводности, если считать, что соль достаточно хорошо обезвожена, и только, начиная примерно с  $10\%$  воды, замечен значительный рост ее с разведением; при дальнейшем разведении наблюдается замедление роста. Мы искали максимум для удельной электропроводности, который должен был бы, с уменьшением электрической постоянной воды при нагревании до  $58$  при  $100^\circ$  вместо  $81$  при обыкновенной температуре), сместиться вправо, в область несколько менее концентрированных растворов.

Более плоский ход кривых с разведением, может быть, и привел бы нас к максимуму удельной электропроводности.

Но в областях концентраций в  $60\%$  с небольшим растворы начинают при этих температурах (выше  $100^\circ$ ) заметно выкипать, даже при притертых пробках сосуда, что, помимо затруднений в работе, вызываемых этим обстоятельством, могло давать искаженные результаты: вызванное от кипения воды повышение концентрации могло дать меньшие значения  $\chi$ , не отвечающие действительным значениям ее. Поэтому мы приостановили определения выше  $100^\circ$  и перенесли поиски максимума  $\chi$  на  $25^\circ$ .

При этой температуре мы измерили электропроводность, вязкость и плотность 6 растворов, начиная от насыщенного при комнатной температуре  $76,56\%$ -ного раствора до  $41,86\%$ -ного. Результаты определений занесены на табл. 4 и даны в виде кривых на рис. 4.

Как видно из данных,  $\chi$  растет с разведением до максимума (при  $60,18\%$ ) и затем падает. Молекулярная электропроводность, исправленная на вязкость,  $\mu\eta$  сначала падает, а затем начинает расти.

Значение поправки на вязкость достаточно известно. Помножая значение  $\mu\eta$  на вязкость, мы нивелируем вязкость, приравниваем ее к вязкости воды и, таким образом, явление можем изучать в чистом виде вне зависимости от влияния ее уменьшения на подвижность ионов.

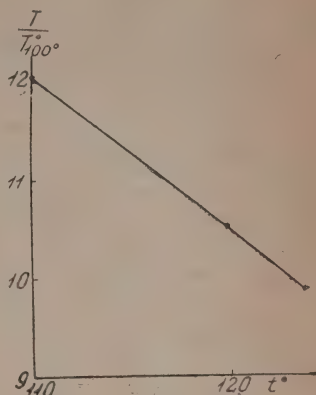


Рис. 2. Вязкость расплавленной соли.

ТАБЛИЦА 3

отношение времени истечения раствора ко времени истечения воды при  $100^\circ$  ( $\frac{\tau}{\tau_{100^\circ}}$ )

$\frac{\tau}{\tau_{100^\circ}}$			
$t^\circ$	$109^\circ$	$110^\circ$	$112^\circ$
$100\%$	—	12,05	—
97,13	11,00	10,71	10,14
91,77	—	—	5,54
85,49	—	—	3,52
80,25	—	—	2,76
76,56	—	—	1,67

Ход кривой  $\mu\eta$  показывает аномалию, обычно наблюдаемую, как известно в неводных растворах, т. е. в растворителях, обладающих малой диэлектрической постоянной.

В воде же, с ее высокой  $DK$ , аномалия смещена в область очень концентри-

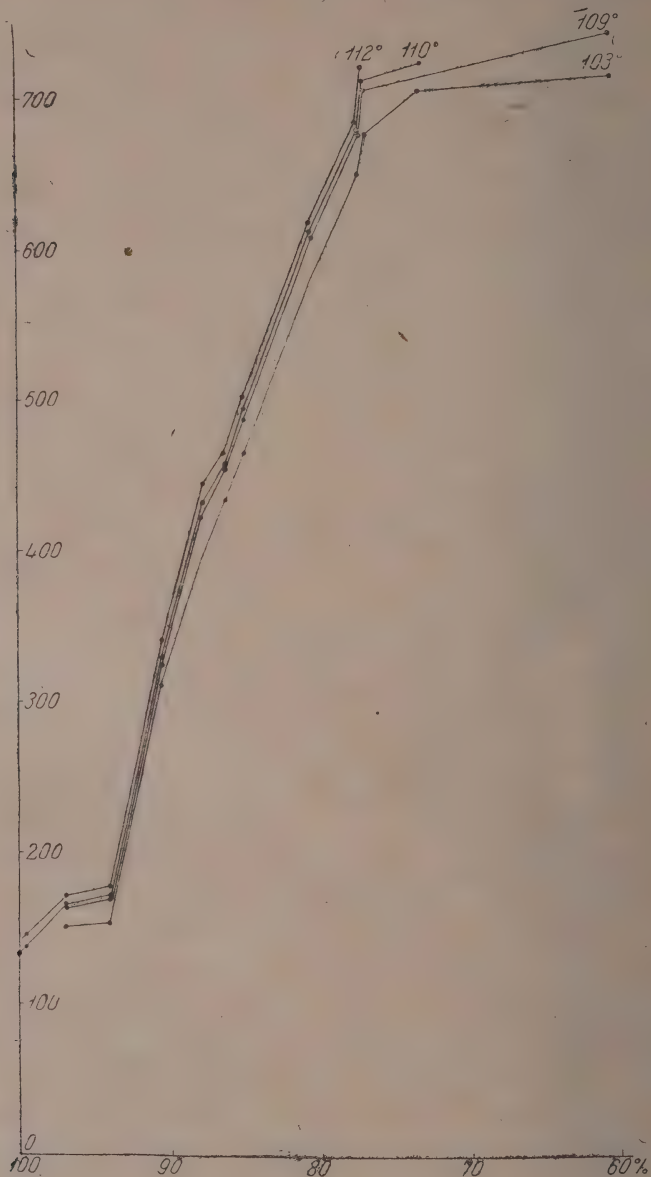


Рис. 3. Удельная электропроводность расплавленной соли.

рованных растворов, мало доступную для экспериментирования. Наш случай при-  
мыкает к случаю, экспериментально изученному Рабиновичем<sup>1</sup> на серебряно-  
талиевой соли (нитраты). Во всех остальных его работах над концентрированными  
растворами он показал существование минимума  $\mu\eta$  путем экстраполяции до 100%  
растворов.

<sup>1</sup> Loc. cit.





Химические же точки зрения<sup>1</sup> пока что количественных отношений не дают, хотя несомненно в нашем случае имеется большая доля вероятия в образовании комплексных проводящих агрегатов.

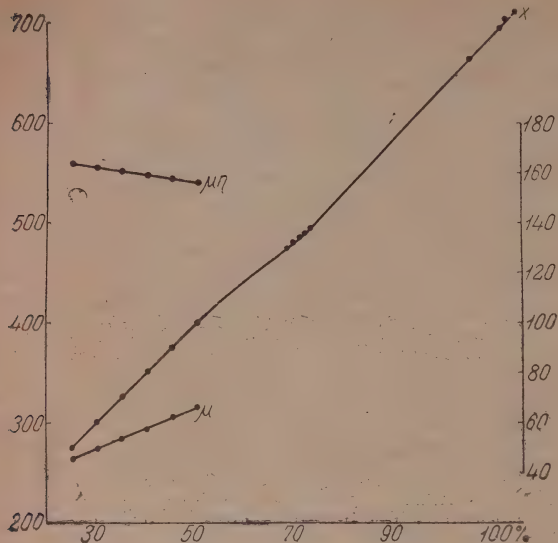


Рис. 5. Изменение электропроводности и вязкости 76,56% раствора с температурой.

Кроме указанного выше, мы определили изменение электропроводности с температурой для 76,56% раствора при 15 температурах и вязкости при 6 температурах. Результаты даны на табл. 5 и на рис. 5.

Произведение  $\mu\eta$  с температурой постепенно убывает, как и предполагается для всех нормально подвижных ионов.

Здесь электропроводность растет медленнее роста текучести  $\frac{1}{\eta}$ , что согласуется с большим экспериментальным материалом, обобщенным Ulich'ом,<sup>2</sup> который показал, что  $\mu\eta$ , как правило, или должно оставаться постоянным или убывать, т. е.  $\mu$  растет или одинаково с  $\frac{1}{\eta}$ , или

медленнее, так что  $\mu\eta$  не есть линейная функция  $t$ , но падает сначала более круто, а затем при больших температурах асимптотически приближается к постоянному значению.

### Выводы

1. Произведены измерения: а) электропроводности расплавленной соли состава  $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ , показан рост электропроводности с температурой в пределах от  $110^\circ$  до  $124^\circ$  для 5 температур; б) вязкости в форме отношения времени истечения соли ко времени истечения воды при  $100^\circ \frac{T}{T_{100^\circ}}$ .

2. Измерены: а) электропроводность водных растворов той же соли в различных концентрациях от 100% соли до 60% раствора при температурах в  $103^\circ$ ,  $109^\circ$ ,  $110^\circ$ ,  $112^\circ$ , — всего 13 растворов; б) вязкость и плотность для части растворов.

3. Измерены электропроводность, вязкость и плотность 6 растворов от 76,56% до 41,86% при  $25^\circ$  и показана аномалия в ходе кривой молекулярной электропроводности.

4. Измерены электропроводность, вязкость и плотность 76,56% раствора и показано изменение их с температурой.

Концентрированные водные растворы являются настолько сложными системами, что завершено объяснения наблюдаемых явлений до сих пор не дано. Химические точки зрения не дают количественных отношений, а строгая электростатическая теория ограничена областью разведенных растворов и в настоящее время не в состоянии дать теоретического толкования природы концентрированных растворов.

Поступило в Редакцию  
1 октября 1934 г.

<sup>1</sup> Walden, Саханов, Kraus, Kraus u. Fuoss, Усанович и др.

<sup>2</sup> Ulich, Fortschr. d. Ch., Phys. u. phys. Ch., Bd. 18, H. 10, S. 569 (1926).

## ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

II. ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ <sup>1</sup>

В. К. Семенченко и Т. Н. Иванова

Физико-химический отдел Технологической лаборатории ГВФ

## Введение

Представления об обобщенном моменте, развитые одним из авторов этой работы <sup>2</sup>, хотя и позволяют качественно объяснить ряд явлений из области взаимной растворимости и поверхностного натяжения, но не допускают количественной проверки. Это связано с тем, что нет надежных экспериментальных методов, позволяющих определить обобщенные моменты. В этой работе мы пытались выяснить, насколько можно пользоваться обобщенным моментом для физико-химической характеристики молекул вещества, исходя из следующих соображений: обобщенный момент всегда пропорционален электрическому моменту молекулы, разделенному на некоторую величину, характеризующую ее геометрические свойства. Поэтому, если мы имеем ряд молекул геометрически подобных, но несущих различные электрические моменты, то их обобщенные моменты будут равны некоторому постоянному для всех данных молекул множителю, умноженному на величину электрического момента. Если молекулами могут считаться органические молекулы, имеющие одну и ту же достаточно длинную углеродную цепь, соединенную с различными группами. Установление подобной зависимости представляло бы не только теоретический интерес, но и позволяло бы подбирать в практически важных случаях (например при подборе стабилизаторов для различных смесей) наиболее высоко поверхностно-активное вещество.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В виду того что водяные пары, как и все примеси, сильно изменяют критическую температуру растворения и влияют на взаимную растворимость, работа с системами, не содержащими воды, является чрезвычайно сложной. Поэтому мы остановились на паре никотин — вода.

Выбор никотина в качестве одного из компонентов нельзя назвать удачным вследствие его сравнительно высокой химической активности, очень высокой верхней критической температуры растворения, резко выраженных индивидуальных свойств вблизи удельных весов воды и никотина. Никотин, использованный в нашей работе, имел температуру кипения  $240^{\circ}$  при атмосферном давлении, удельный вес при  $20^{\circ}$  составлял 1,009.

<sup>1</sup> См. Ж. О. Х., 4, 632 (1934).

<sup>2</sup> См. Z. phys. Ch., 129, S. 173 (1927); Ж. Ф. Х. 3, 285 (1932); Koll. Z., 60, 177 (1932); Мехи химии, т. III, вып. IV (1934).



В качестве примесей мы воспользовались веществами, содержащими радикал пропил. Пропиловый спирт и масляная кислота были получены в ИРЕА, а остальные вещества были приготовлены проф. Курсановым специально для нашей работы. Константы всех этих веществ приводятся в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Вещество	Формула	$\mu \cdot 10^{-18}$	Т. кип.	Уд. вес при 20°
1. Масляная кислота . . .	$C_3H_7COOH$	0,68	162°	0,970
2. Пропиловый спирт . . .	$C_3H_7OH$	1,63	97°	0,804
3. Пропилхлорид . . .	$C_3H_7Cl$	1,96	46°	0,902
4. Масляный альдегид . . .	$C_3H_7CHO$	2,46	74°	0,817
5. Пропилцианид . . .	$C_3H_7CN$	3,46	117°	—
6. Бутироамид . . . . .	$C_3H_7CONH_2$	3,60	т. пл. 115°	—

Величины дипольных моментов всех этих веществ взяты из таблиц, помещенных в книге Дебая „Полярные молекулы“. В случаях, когда для моментов в таблицах приводится несколько величин, нами были взяты средние значения. Данные относительно дипольного момента бутироамида в литературе не имеется, поэтому пришлось приблизительно оценить его величину на основании величины момента ацетамида, приведенного в работе Дево<sup>1</sup>, исходя из соображений, что величины моментов членов одного гомологического ряда хорошо совпадают, причем расхождение этих величин даже меньше, чем расхождение величин моментов одного и того же вещества по данным различных авторов.

ТАБЛИЦА 2

Активность и молярное повышение температуры

Вещество	Активность на воде	Активность на никотине	Активность на нитробензоле	Активность на границе	Мол. повышение темп
1. Масляная кислота . . .	+139	+3,4	+6,8	+3,1	+15,7
2. Пропиловый спирт . . .	+108	+4,4	+8,3	+0,54	+0,95
3. Пропилхлорид . . . . .	0	+5,35	+8,7	—1,92	—35,7
4. Масляный альдегид . . .	+20	+5,6	—	—1,36	—22,0
5. Пропилцианид . . . . .	+45	+2,95	+3,4	—0,81	—8,12
6. Бутироамид . . . . .	—20	+1,7	—	+2,63	+9,0

Поверхностное натяжение на границе раздела никотин — вода измерялось по методу определения веса капель, разработанному Харкинсом, теоретические основы которого даны Лонштейном. Этот метод подробно описан в предыдущем сообщении этой серии. Опыты производились при температурах 60°, 70°, 80°. Критические температуры растворения определялись путем медленного нагревания на водяной бане, а затем при медленном охлаждении запаянной ампулы, содержащей смесь заранее известного состава. Результаты определения поверхностного натяжения на границе раздела никотин — вода в чистом виде и с примесями приводятся в 1 табл. 5 и на рис. 3, 4, 5. Рис. 6 дает изменения критических температур растворения в зависимости от характера и количества примесей.

<sup>1</sup> G. Devoto, Gazz. chim. ital. 63, 495—99, Juli 1933.

Кроме того мы изучили влияние всех шести веществ на поверхностное натяжение воды, никотина и нитробензола в отдельности. Полученные результаты даны в табл. 3, 4 и 6 и на диаграммах I, II и VII.

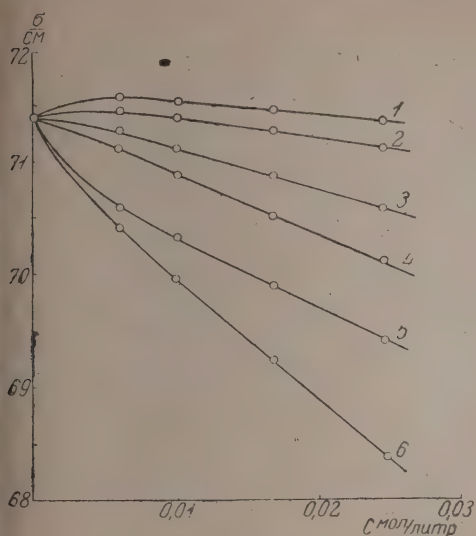


Рис. 1. Поверхностное натяжение водных растворов.

1 —  $C_3H_7CONH_2$ ; 2 —  $C_3H_7Cl$ ; 3 —  $C_3H_7CHO$ ; 4 —  $C_3H_7CN$ ;  
5 —  $C_3H_7OH$ ; 6 —  $C_3H_7COOH$ .

Табл. 2 содержит вычисленные величины активностей и изменения критической температуры растворения

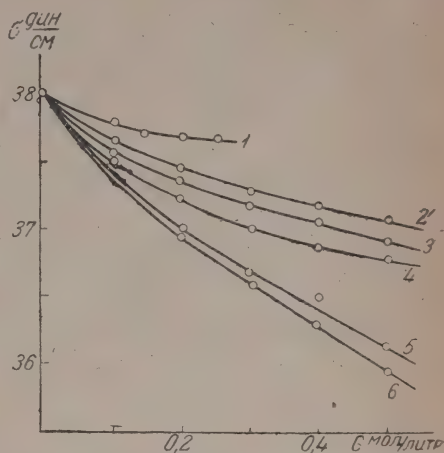


Рис. 2. Поверхностное натяжение никотиновых растворов.

1 —  $C_3H_7CONH_2$ ; 2 —  $C_3H_7CN$ ; 3 —  $C_3H_7COOH$ ;  
4 —  $C_3H_7OH$ ; 5 —  $C_3H_7Cl$ ; 6 —  $C_3H_7CHO$ .

изученных веществ на границе раздела никотин — вода и на воде, никотине и нитробензоле.

Рассмотрим сначала рис. 1 и табл. 3, дающие влияние производных пропила на поверхностное натяжение воды. Полученные результаты не отличаются здесь определенностью. В исследованном интервале концентраций хлорид и амид практически не активны. Порядок активности не совпадает, как видно из табл. 2, с порядком уменьшения момента. Кроме того цианид оказывается ак-

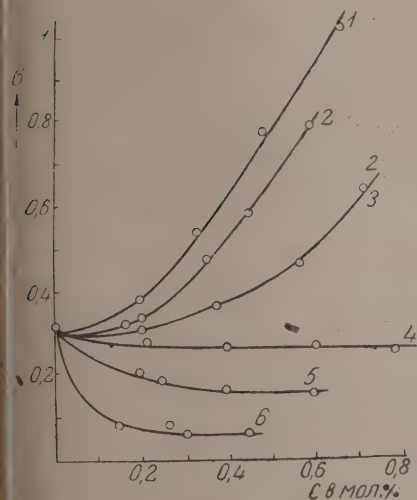


Рис. 3. Поверхностное натяжение на границе раздела при  $70^\circ$ .

1 —  $C_3H_7Cl$ ; 2 —  $C_3H_7CHO$ ; 3 —  $C_3H_7CN$ ; 4 —  $C_3H_7OH$ ;  
5 —  $C_3H_7CONH_2$ ; 6 —  $C_3H_7COOH$ .

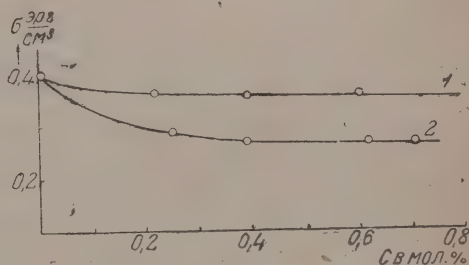


Рис. 4. Поверхностное натяжение на границе раздела при  $80^\circ$ .

1 —  $C_3H_7OH$ ; 2 —  $C_3H_7CONH_2$ .

тивнее альдегида. Поэтому здесь трудно сделать какие-либо определенные выводы.

ТАБЛИЦА 3  
Поверхностное натяжение водных растворов ( $T\ 25^\circ$ )

Концентр. мол./литр	$C_3H_7COOH$	$C_3H_7OH$	$C_3H_7Cl$	$C_3H_7CONH_2$	$C_3H_7CN$	$C_3H_7CONHCl$
0	71,40	71,40	71,40	71,40	71,40	71,40
0,006	70,45	70,63	71,50	71,30	71,15	71,62
0,01	70,01	70,32	71,40	71,20	71,95	71,60
0,017	69,25	69,93	71,35	70,92	70,56	71,55
0,025	68,37	69,45	71,20	70,65	70,15	71,43

Гораздо более определенная картина получается на никотине. Здесь активность (см. диаграмму II и табл. 4) правильно возрастает от кислоты к альдегиду, увеличиваясь параллельно увеличению (а не уменьшению) дипольного, а следовательно и обобщенного момента. Цианид и амид, наоборот, имеют меньшую активность, хотя их моменты больше. Таким образом, здесь мы имеем результат, совершенно неожиданный с теоретической точки зрения.

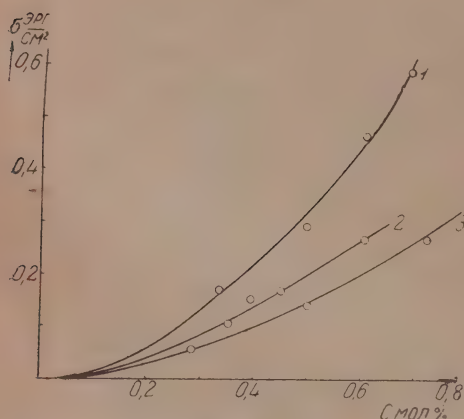


Рис. 5. Поверхностное натяжение на границе раздела при  $60^\circ$ .

1 —  $C_3H_7Cl$ ; 2 —  $C_3H_7CHO$ ; 3 —  $C_3H_7CN$ .

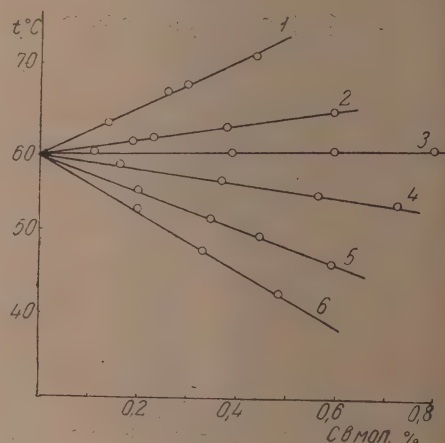


Рис. 6. Критические температуры растворения.

1 —  $C_3H_7COOH$ ; 2 —  $C_3H_7CONH_2$ ; 3 —  $C_3H_7OH$ ;  
4 —  $C_3H_7CN$ ; 5 —  $C_3H_7CHO$ ; 6 —  $C_3H_7Cl$ .

ТАБЛИЦА 4  
Поверхностное натяжение никотиновых растворов ( $T\ 25^\circ$ )

0	38,07	38,07	38,07	38,07	38,07	38,07
0,10	37,58	37,53	37,48	37,44	37,68	37,82
0,15	—	—	—	—	—	37,77
0,20	37,39	37,19	37,00	36,95	37,48	37,73
0,25	—	—	—	—	—	37,73
0,30	37,24	37,05	36,71	36,61	37,39	—
0,40	37,10	36,81	36,52	36,32	37,24	—
0,50	36,95	36,90	35,93	35,03	37,10	—

Наконец на поверхности раздела никотин — вода вещества распадаются на две группы — „нормальные“: кислота, спирт, хлорид, активность которых повышается при уменьшении их дипольного момента, и „аномальные“: альдегид, цианид,



ид, активность которых повышается параллельно возрастанию их момента (см. бл. 5 и рис. 3, 4, 5). Действие тех же веществ на критическую температуру течения (см. табл. 2 и диаграмму VI) идет совершенно параллельно их действию на поверхностное натяжение.

ТАБЛИЦА 5

Поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей

Масляная кислота				Пропиловый спирт			
Мол. %	T° раствора	$\sigma_{70^\circ}$	$\sigma_{80^\circ}$	Мол. %	T° раствора	$\sigma_{70^\circ}$	$\sigma_{80^\circ}$
0	60,2	0,304	0,400	0	60,2	0,304	0,400
0,14	64,2	0,075	—	0,21	60,4	0,280	0,370
0,26	68,0	0,077	—	0,39	60,5	0,263	0,365
0,30	68,8	0,061	—	0,61	60,8	0,270	0,365
0,44	72,4	0,065	—	0,80	61,2	0,261	0,360
Бутироамид				Пропилхлорид			
Мол. %	T° раствора	$\sigma_{70^\circ}$	$\sigma_{80^\circ}$	Мол. %	T° раствора	$\sigma_{60^\circ}$	$\sigma_{70^\circ}$
0,19	61,9	0,210	0,335	0,20	53,6	—	0,381
0,24	62,2	0,185	0,286	0,33	48,4	0,167	0,542
0,38	63,7	0,163	0,267	0,49	43,2	0,290	0,782
0,60	65,7	0,152	0,269	0,68	—	0,595	1,123
Пропилцианид				Масляный альдегид			
Мол. %	T° раствора	$\sigma_{60^\circ}$	$\sigma_{70^\circ}$	Мол. %	T° раствора	$\sigma_{60^\circ}$	$\sigma_{70^\circ}$
0,16	58,9	—	0,325	0,20	55,9	—	0,337
0,37	57,2	0,105	0,366	0,35	52,2	0,105	0,470
0,57	55,5	0,136	0,463	0,45	50,2	0,166	0,576
0,73	54,3	0,207	0,641	0,60	47,0	0,265	0,790

В этом отношении выводы о связи между растворимостью и поверхностным натяжением, сделанные в первой работе этой серии, вполне подтверждаются. С точки зрения представления об обобщенных моментах известное правило Траубе выражает повышение активности при уменьшении обобщенного момента благодаря уменьшению углеродной цепи. Как известно, члены одного и того же гомологического ряда имеют один и тот же дипольный момент. Поэтому возрастание активности при увеличении момента, наблюдаемое нами на никотине, представляет обращение правила Траубе.

Обращение правила Траубе наблюдалось и раньше для явлений адсорбции. Такрасов<sup>1</sup> показал, что адсорбируемость жирных кислот на сахарном угле уменьшается при возрастании длины углеродной цепи; тот же результат получили Фолмс и Мэк Кэлвей<sup>2</sup> для адсорбции жирных кислот из толуола на силика-

<sup>1</sup> Z. phys. Chem., 136, S. 379 (1928).

<sup>2</sup> Z. phys. Chem., 32, 1522 (1928).

гель, а Бартель при адсорбции из четыреххлористого углерода. Эти результаты так же, как и наши результаты с никотином, показывают, что общепринятое разделение веществ на полярные и неполярные является весьма приблизительным, давая лишь очень грубое представление об их свойствах. Силы взаимодействия между молекулами так же, как и силы взаимодействия между атомами, имеют двойной характер, соответствующий гетеро- и гомеоплярной связи. При удлинении углеродной цепи эти гомеоплярные силы должны возрастать, чем и объясняется обращение

правила Траубе при адсорбции. В том же случае длина углеродной цепи остается постоянной, поэтому гомеоплярное взаимодействие растворенных веществ с никотином должно оставаться тем же самым.

Можно однако предположить, что ориентация на поверхности никотина идет обратно, чем на воде. На воде углеродные молекулы погружены концами, содержащими имеющиеся в воде группы  $\text{OH}$ ; поэтому водные и кислотные или спиртовые диполи стоят параллельно. Благодаря этому электрическая ориентация органических и водных молекул одинакова. На никотине, наоборот, вытягиваются углеродные цепи или азотсодержащие группы (нормальная активность амидов и цианида). Дипольный момент не способствует, а, наоборот, препятствует втягиванию молекул внутрь раствора, и активность растет при его увеличении.

Чтобы проверить это, мы промерили активность  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$  на нитробензоле (см. табл. 6 и рис. 7). Полученные нами результаты дают ту же самую картину, что и для никотина: получается рост активности при уве-

личении момента, замедляющийся при переходе к азотсодержащим веществам (цианид). К сожалению наши запасы альдегида и амида были уже истощены при производстве этих измерений, а поэтому вопрос о полном подобии хода кривых активности — момент для никотина и нитробензола остался открытым. Впрочем и полученные нами данные позволяют с уверенностью говорить о полном сходстве свойств никотина и нитробензола в этом отношении.

ТАБЛИЦА 6

Поверхностное натяжение нитробензольных растворов ( $T\ 25^\circ$ )

	44,51	44,51	44,51	44,51	44,51	44,51
0	44,51	44,51	44,51	44,51	44,51	44,51
0,10	43,83	43,78	43,64	—	44,17	—
0,20	43,40	43,30	43,18	—	43,98	—
0,30	43,01	42,91	42,81	—	43,78	—
0,40	42,57	42,48	42,42	—	43,55	—
0,50	42,28	42,09	41,99	—	43,34	—

### Выводы

1. Измерены критические температуры растворения для пары никотин — вода в присутствии масляной кислоты, пропилового спирта, хлористого пропила, масля-

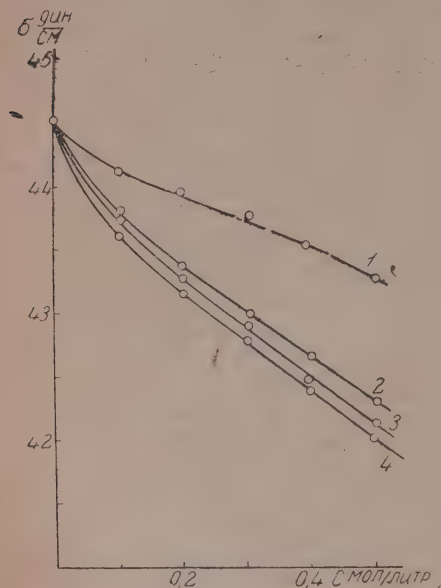


Рис. 7. Поверхностное натяжение нитробензольных растворов.

1 —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ ; 2 —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ; 3 —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ; 4 —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ .

ого альдегида, пропилианида и бутироамида, и поверхностное натяжение на границе раздела для тех же веществ при  $60^\circ$  и  $70^\circ$  (хлористый пропилен, масляный альдегид, пропилианид) и при  $70^\circ$  и  $80^\circ$  (масляная кислота, пропиловый спирт, бутироамид). Параллелизм между действием примеси на критическую температуру и поверхностное натяжение, найденный ранее, вполне подтвердился.

2. Измерено поверхностное натяжение растворов  $C_3H_7COOH$ ,  $C_3H_7OH$ ,  $C_3H_7Cl$ ,  $C_3H_7CONH_2$ ,  $C_3H_7CN$ ,  $C_3H_7CONH_2$  в воде при  $25^\circ$ . Полученные результаты не позволяют высказать каких-либо определенных заключений о связи между дипольным или обобщенным моментом и поверхностной активностью.

3. Измерено поверхностное натяжение растворов  $C_3H_7COOH$ ,  $C_3H_7OH$ ,  $C_3H_7Cl$ ,  $C_3H_7CONH_2$ ,  $C_3H_7CN$ ,  $C_3H_7CONH_2$  в никотине при  $25^\circ$ . Все перечисленные вещества казались поверхностно активными, причем активность возрастает при увеличении дипольного момента для веществ, не содержащих азота; для веществ, содержащих азот, активность падает при возрастании момента.

4. Измерено поверхностное натяжение растворов  $C_3H_7COOH$ ,  $C_3H_7OH$ ,  $C_3H_7Cl$ ,  $C_3H_7CN$  на нитробензоле при  $25^\circ$ . Так же, как и на никотине, активность возрастает при увеличении момента для веществ, не содержащих азота.

5. На границе раздела никотин — вода активность хлорида, кислоты и спирта бывает при повышении момента, а активность амида, цианида и альдегида возрастает.

Авторы считают своим долгом выразить начальнику лаборатории П. Н. Львову благодарность за поддержку их работы и постоянный интерес к ней.

Поступило в Редакцию  
2 октября 1934 г.



## К ТЕОРИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## Сообщение I

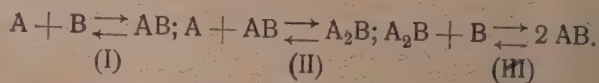
А. А. Витт и Ф. М. Шемякин

Химфак и Лаборатория колебаний НИИФ МГУ

Если рассмотреть весь материал, накопленный по периодическим физико-химическим процессам, в частности по так называемым кольцам Лизеганга, то делается ясным, что для всех этих процессов имеют значение три фактора: 1) химизм процесса, 2) коллоидный характер, 3) лучисто-волновой характер процесса диффузии.

До сих пор ни одна теория (Во. Оствальда, Ви. Оствальда, Хеджеса, Дхар и Хатерий и др.) не учитывала одновременно все эти три момента и поэтому не охватывала явления в целом.

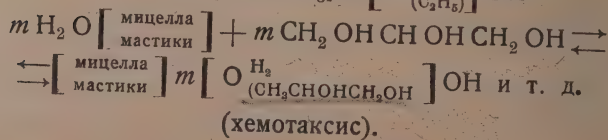
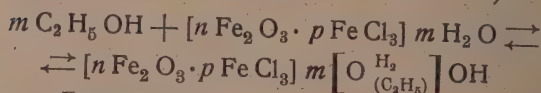
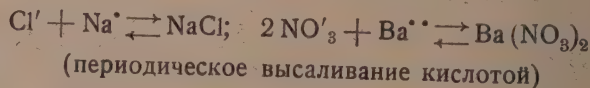
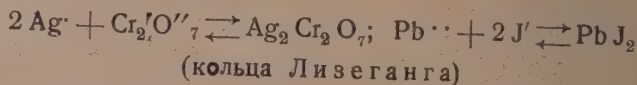
Для механизма периодических реакций до настоящего времени не было дано общей схемы. Между тем, обобщение результатов опыта изучения этих реакций одним из нас, приводит к следующей схеме, которая частично примыкает к теории Во. Оствальда, расширяя и обобщая ее:



Здесь А есть внешний компонент, т. е., вещество, которое диффундирует в данную среду; В есть внутренний компонент, равномерно распределенный в данной среде; АВ есть продукт реакции веществ А и В;  $A_2B$  — есть реакционный компонент комплексного или адсорбционного характера.

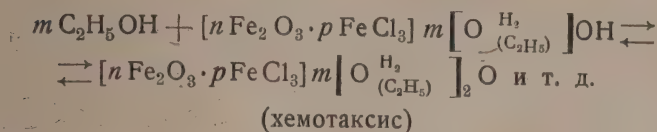
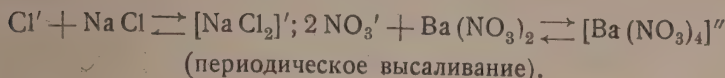
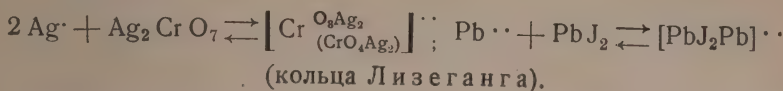
В эту схему укладываются не только кольца Лизеганга, но и периодическое высаливание, коагуляция, хемотаксис и т. д.

В первой стадии внешний компонент диффундирует во внутренний с образованием продукта реакции: напр.



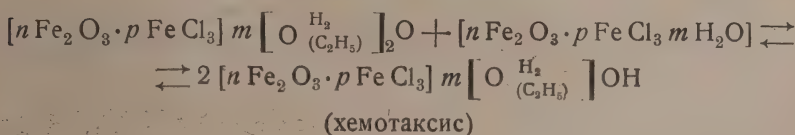
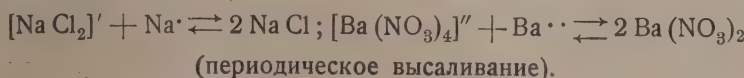
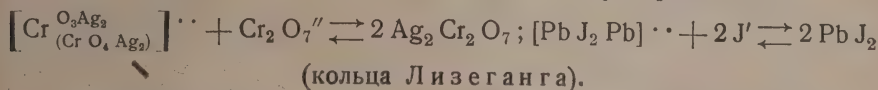
Образуется продукт реакции, выделяется в осадок или адсорбируется мицеллами, которые коагулируют.

Дальше во второй стадии продукт реакции вновь растворяется, вследствие взаимодействия его с избытком диффундирующего внешнего компонента, образуя реакционный компонент:

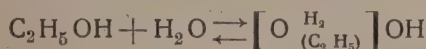


Образования подобных продуктов нужно ожидать в соответствии с теорией Эрнера. Так напр., известны соли  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$  и т. д.<sup>4</sup> Далее, по П. фон Веймарну,<sup>5</sup> вещество, вызывающее коагуляцию при данной концентрации, может, при другой, большей или меньшей концентрации, вызывать пептизацию. Это подтверждает также Э. С. Хеджес.<sup>6</sup>

Наконец, в третьей стадии, вновь выпадает продукт реакции АВ:



В случае хемотаксиса, так как количество мицелл на левой и на правой стороне одинаково и в процессе диффузии мицеллы практически не меняются, только «обирая» молекулы воды, оксониевого соединения и т. д., можно собственно говоря сказать просто (сокращая всюду коэффициент  $m$ ): напр.



т. д., что не меняет сущности происходящей реакции.

Во всех случаях концентрация продукта реакции есть величина постоянная, так как он выделяется в твердой фазе. Вещества А, В и  $\text{A}_2\text{В}$  образуют три волны диффузии.

Исходя из этих представлений, можно написать, три дифференциальные уравнения для происходящих процессов, учитывая закон действия масс и закон Фика:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -K_1 C_A C_B + K_2 C_{AB} - K_3 C_{AB} C_A + K_4 C_{A_2B} + D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -K_1 C_A C_B + K_2 C_{AB} - K_5 C_B C_{A_2B} + K_6 C_{AB}^2 + D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{A_2B}}{\partial t} = K_3 C_{AB} C_A - K_4 C_{A_2B} - K_5 C_B C_{A_2B} + K_6 C_{AB}^2 + D_{A_2B} \frac{\partial^2 C_{A_2B}}{\partial x^2} \quad (3)$$

Решение этой системы затруднительно, если не ввести ряд допущений. Рассмотрим, какие упрощения можно бы ввести.

Наиболее простой случай мы имеем при периодическом высаливании. Здесь концентрация внутреннего компонента может быть принята постоянной:  $C_B = \text{const}$ .

Поэтому уравнение (2) отпадает. Кроме того, для всех случаев:  $C_{AB} = \text{const}$  так как, продукт реакции в твердой фазе.

Это условие,  $C_B = \text{const}$ , упрощает решение уравнений (1) и (3). Для случая равновесия можем написать:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial C_{A_2B}}{\partial t} = 0$$

Кроме того:

$$\begin{aligned} K_1 C_B &= \alpha_1, K_2 C_{AB} = \alpha_2, K_3 C_{AB} = \alpha_3, \\ K_4 &= \alpha_4, K_5 C_B = \alpha_5, K_6 C_{AB}^2 = \alpha_6 \end{aligned}$$

все постоянные величины.

Уравнение равновесия можно написать в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - (\alpha_1 + \alpha_3) C_A + \alpha_4 C_{A_2B} &= -\alpha_2, \\ D_{A_2B} \frac{\partial^2 C_{A_2B}}{\partial x^2} + \alpha_3 C_A - (\alpha_4 + \alpha_5) C_{A_2B} &= -\alpha_6. \end{aligned} \right\}$$

Общее решение этой системы складывается из частного решения полной системы и общего решения однородной системы, для которой правые части были бы положены равными нулю.

Частное решение полной системы легко найти из:

$$\left. \begin{aligned} -(\alpha_1 + \alpha_3) C_A + \alpha_4 C_{A_2B} &= -\alpha_2, \\ \alpha_3 C_A - (\alpha_4 + \alpha_5) C_{A_2B} &= -\alpha_6, \end{aligned} \right\}$$

что дает:

$$C_A = \frac{\alpha_2 \alpha_4 + \alpha_2 \alpha_5 + \alpha_4 \alpha_6}{\alpha_1 \alpha_4 + \alpha_1 \alpha_5 + \alpha_3 \alpha_5}, \quad C_{A_2B} = \frac{\alpha_1 \alpha_6 + \alpha_3 \alpha_6 + \alpha_2 \alpha_3}{\alpha_1 \alpha_4 + \alpha_1 \alpha_5 + \alpha_3 \alpha_5}.$$

Это соответствует однородному распределению концентраций. Теперь найдем общее решение неоднородной системы:

$$\left. \begin{aligned} D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - (\alpha_1 + \alpha_3) C_A + \alpha_4 C_{A_2B} &= 0 \\ D_{A_2B} \frac{\partial^2 C_{A_2B}}{\partial x^2} + \alpha_3 C_A - (\alpha_4 + \alpha_5) C_{A_2B} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

Для этого принимаем, что:

$$C_A = \beta_1 \cdot e^{\lambda x}, \quad C_{A_2B} = \beta \cdot e^{\lambda x}.$$

Тогда для определения  $\lambda$  получаем следующее характеристическое биквадратное уравнение:

$$\left| \begin{array}{cc} -(\alpha_1 + \alpha_3) + D_A \lambda^2 & \alpha_4 \\ \alpha_3 & -(\alpha_4 + \alpha_5) + D_{A_2B} \lambda^2 \end{array} \right| = 0$$

или

$$\lambda^4 - \lambda^2 \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_3}{D_A} + \frac{\alpha_4 + \alpha_5}{D_{A_2B}} \right) + \frac{\alpha_1 \alpha_4 + \alpha_1 \alpha_5 + \alpha_3 \alpha_5}{D_A \cdot D_{A_2B}} = 0.$$



Откуда для  $\lambda^2$  имеем:

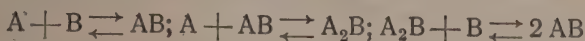
$$\lambda^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_3}{D_A} + \frac{\alpha_4 + \alpha_5}{D_{A_2B}} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_3}{D_A} + \frac{\alpha_4 + \alpha_5}{D_{A_2B}} \right)^2 - \frac{\alpha_1 \alpha_3 + \alpha_1 \alpha_5 + \alpha_3 \alpha_5}{D_A \cdot D_{A_2B}}}, \quad (12)$$

Осцилляторное распределение концентраций, получится, если выполнено неравенство:

$$\frac{1}{4} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_3}{D_A} + \frac{\alpha_4 + \alpha_5}{D_{A_2B}} \right)^2 - \frac{\alpha_1 \alpha_3 + \alpha_1 \alpha_5 + \alpha_3 \alpha_5}{D_A \cdot D_{A_2B}} > 0$$

### Выводы

Показано математически, что при известных условиях (постоянство концентрации внутреннего компонента и продукта реакции), система:



приводит к периодическому изменению концентрации во времени. Эти условия осуществляются при периодическом высаливании и вероятно при хемотаксисе.

Работа продолжается. В следующем сообщении будут рассмотрены другие возможные типы реакций.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. d. Liesegang, *Kolloid-Chemie*, 1914—1922; E. S. Hedges, *Liesegang Rings and other Precipitates*, 122 (1932), Лондон.—2. Ф. М. Шемякин (совм. с М. С. Дуниным), *Р. Х. О.* **61**, 575 (1929); *F. M. Schemjakin, Kolloid Ztschr.* **50**, 58 (1930); **58**, 325 (1932), 324 (1933); *Ж. Р. Х. О.* **61**, 1203 (1929); **62**, 1357, 1885 (1930); *Ж. О. Х.* **1**, 455 (1931); **3**, 137 (1933); Ф. М. Шемякин (совм. с Никифоровым и Михалевым), *Koll.-Z.* **66**, 197 (1934); *Ж. О. Х.* **3**, 798; 1001 (1933).—Периодическое высаливание: E. S. Hedges, *J. Chem. Phys.*, 2779—2782 (1929); Строение мицелл см. Курсы коллоидной химии Р. Зигмонди, Умова, Пескова, Хемотаксис см. Н. П. Песков, *физико-химические основы коллоидной науки*, стр. 191.—3. П. Ф. Михалев, *Ж. Ф. Х.* (печ.).—4. Hellwig; *Z. anorg. Chem.*, **25**, 183 (1900); А. Рабинович, *Z. phys. Chem.* **99**, (1921) *Ag. Ti (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, П. А. Рендер, *Молекулярные силы*, стр. 168—169 (1929). В. Хюккель, *Теоретич. основы физ. химии* стр. 93 (1933).—5. P. P. von Weimarn, *Z. anorg. allg. Chem.* **25**, 183 (1900).—E. S. Hedges, *The Problem of physico-chemical Periodicity* p. 19—20; 30 (1926).

Поступило в Редакцию

2 июня 1934 г.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА-1,3 ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В. Г. Моор, Н. В. Стригалева и Л. В. Шляева

Опытно-исследовательский завод „Химгаз“

Значительный интерес к механизму и кинетике термических реакций углеводородов вызван несомненно стремлением научно и всесторонне изучить процессы крекинга и пиролиза нефтепродуктов. В виду сложности реакций, имеющих здесь мест, естественно сначала изучали природу термических превращений наиболее простых соединений. Выявление закономерностей, связывающих строение молекулы, число атомов углерода в ней, наличие двойных и прочих связей со скоростями превращения и энергией активации, дает возможность в дальнейшем осветить, при условии изучения состава и строения образующихся продуктов, механизм крекинга в наиболее сложном его виде.

Дальнейшим развитием изучения процесса крекинга явится исследование термических превращений бинарных, тройных и более сложных смесей уже изученных простых углеводородов. Наличие кинетических данных по термическим превращениям простейших углеводородов и их смесей дает возможность сознательно направлять процесс крекинга в сторону изменения относительных количеств отдельных газовых компонентов, что может иметь серьезное значение для развивающейся промышленности синтетического использования крекинговых газов.

Большой интерес представляет исследование вопроса, играет ли температура в процессе крекинга совершенно специфическую роль или она вполне равноценна может быть заменена увеличением продолжительности контактации. Указания на это как за так и против имеются в литературе.<sup>1,2</sup>

Такое теоретическое изучение процессов термического воздействия на углеводороды, подводя научную базу под крекинг-процесс во всем его многообразии и позволяя давать практические указания и прогнозы непосредственно производству, одновременно собирает ценный материал чисто теоретического порядка. Уже сейчас, когда все эти работы в сущности лишь только начинаются, полученные результаты представляют собой ценный вклад как в кинетику газовых реакций, так и в химическую термодинамику: по мере все большего и большего уточнения методики (и особенно по мере развития применения физических методов), они обещают дать много ценного для ряда отделов теоретической химии.

Выбор бутадиена в качестве материала для первой работы из цикла, посвященного этой задаче, обусловлен тем интересом, как теоретическим, так и непосредственно практическим, который в настоящее время проявляется по отношению к этому углеводороду. В некоторых теориях крекинга бутадиену отводят значительное место, как промежуточному продукту, вступающему в дальнейшие реакции конденсации с олефиновыми и, возможно, другими углеводородами. Многие авторы<sup>3,4</sup> таким образом находят объяснение образованию ароматических и нафтеновых

углеводородов в процессе крекинга. Поэтому детальное изучение поведения бутана при высоких температурах может дать некоторое заключение о возможности того рода синтезов и вообще о роли бутадиена в крекинг-процессе.

Помимо высказанных соображений, большое значение бутадиена в современной химической промышленности, как сырья для синтетического каучука, заставляет также заняться изучением его поведения в различных условиях, причем особенно интересно его отношение к высоким температурам. Бутадиен является одним из обычных продуктов, образующихся в небольшом количестве при пиролизе различных веществ. Оставляя в стороне зависимость его выхода от природы исходного вещества, необходимо отметить, что условия ведения процесса играют решающую роль. Изменяя последние в сторону, более благоприятную для существования тадиена, можно надеяться сохранить максимальное количество уже образовавшегося углеводорода. Основанием для этого явится изучение его термической стойкости.

Как ни странно, но до настоящего времени совершенно не занимались данным вопросом, если не считать старой и, в свете современного опыта, методически устарелой работы Таудингера, Эндля и Герольда,<sup>5</sup> посвященной впрочем, главным образом, сил-бутадиену. Только в конце 1932 г. появилась работа Вогэна<sup>6</sup> по термической полимеризации 1,3-бутадиена, в которой автор ограничивается пределами температур от 300 до 400° и давлениями ниже атмосферного. Все обычные термические процессы, как то: различные виды крекинга, пиролиза и т. п., идут при температурах от 450 до 700°. Поэтому для кинетического исследования эти температуры являются наиболее интересными.

В настоящей работе термическое превращение бутадиена изучалось от 400 до 700°.

### Методика работы и аппаратура

Описываемое здесь изучение термического превращения бутадиена является первым в серии предполагавшихся исследований по кинетике и механизму крекинга углеводородов. Поэтому, кроме непосредственных результатов по изучению самого процесса, на нем необходимо было определить основные вопросы стандартизации методики работы и аппаратуры. Для сравнения были взяты два типа аппаратов: применяющаяся обычно в работах по пиролизу прямая электрическая печь с протянутой через нее реакционной трубкой из фарфора и 2) медный змеевиковый реактор, помещенный в свинцовую баню, получивший распространение в последние годы.<sup>7</sup>

Первый прибор изображен на рис. 1. Печь 40 см длины поставлена вертикально для облегчения вывода образующихся жидких продуктов. Предварительный нагрев газа не применялся. Было обращено большое внимание на постоянство температуры вдоль всего реакционного пространства. Обыкновенно обмотка электрических печей никогда не бывает совершенно однородной, вследствие чего и температура по длине печи также не является постоянной. Это влечет за собой ошибочное заключение об истинной температуре процесса и действительном времени пребывания газа в реакционном пространстве, что в свою очередь отражается на кинетически определяемой константе скорости реакции. Для исправления отмеченных недостатков предварительно изучалась тепловая характеристика печи измерением температуры по всей длине через каждые 2—4 см с помощью многоточечной термопары. Для уничтожения выявленных неравномерностей температуры, внутрь фарфоровой трубки печи вставлялась толстостенная железная или медная трубка, в диаметре не доходящая до концов печи. Благодаря хорошей теплопроводности металла большой его массе, температура выравнивается, и на кривой распределения температуры по длине печи получается ровная площадка, с резким падением вниз по концам. Колебания температуры на протяжении площадки не превышают 3—5°. На основании температурной диаграммы печи вычисляется условная длина реакционного пространства с соответствующими поправками на более низкую температуру концов трубки. В данном исследовании объем двух разных трубок, за вычетом объема, занимаемого термопарой, составлял соответственно 9 и 35 см<sup>3</sup>. Температура



измерялась платино-платинородиевой термопарой, помещенной внутри реакционной трубки посредине температурной площадки. Чехол термопары проходил по всей длине реакционной трубки, так что газ шел по кольцевому пространству с равномерной скоростью. Вторым изменением, не имевшим ранее места в практике работы по термическому распаду углеводородов, было применение ректификации образующихся продуктов непосредственно во время самого опыта. Для ректификации была сконструирована спиральная металлическая колонна, весьма простая в употреблении и давшая вполне удовлетворительные результаты. Подробно колонна описана в специальной статье.<sup>8</sup>

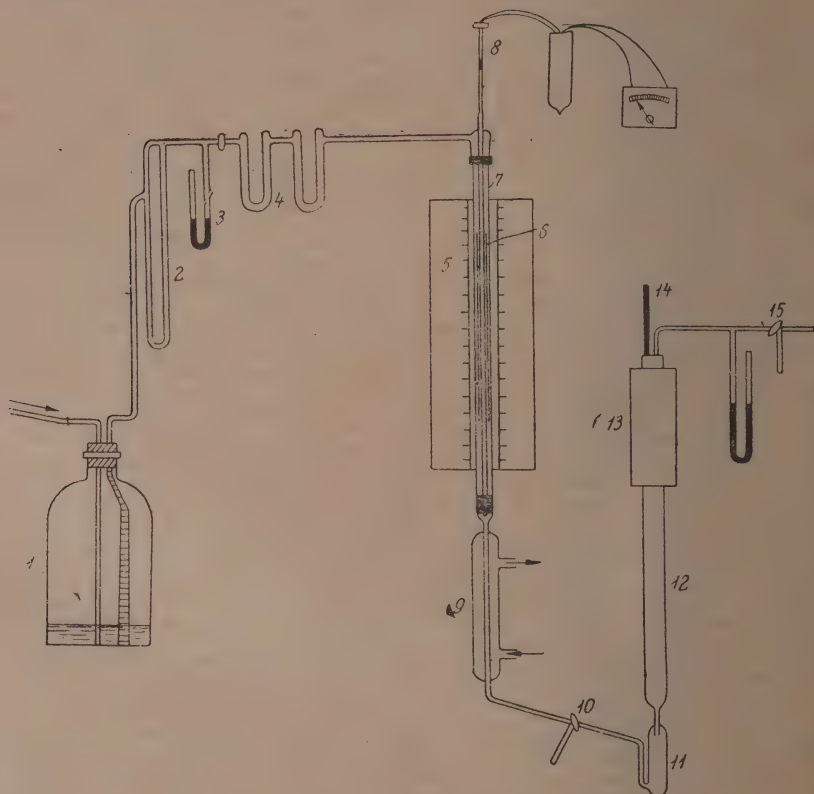


Рис. 1. Схема прибора для разложения.

11 — газометр для исходного газа; 2 — газоизмеритель; 3 — манометр; 4 — осушитель; 5 — печь; 6 — жел. трубка для выращивания температуры; 7 — реакционная труба; 8 — термопара; 9 — холодильник; 10 — трехходовой кран для продувки прибора; 11 — пробирка для ректификации; 12 — ректификационная колонка; 13 — дефлегматор; 14 — термометр; 15 — распределительный кран к приемникам газа.

Второй прибор, примененный в работах по изучению термического распада углеводородов в ГИВД<sup>е</sup> и описанный Динцессом и Фростом,<sup>9</sup> представляет собой змеевик, свернутый из двух вложенных одна в другую трубок, внутренней медной и наружной железной. Трубки тщательно провальцованы для уничтожения воздушной прослойки между ними, что необходимо для улучшения теплопередачи. Змеевик помещается в свинцовую баню, температура которой измеряется платино-платинородиевой термопарой. Колебания температуры в бане во время опыта не превышают 1°. Газ, входящий в змеевик, проходит медный подогреватель длиной 15 см, диаметром 2 см, нагреваемый специальной печью до 200—250°.

\* При 250° и продолжительности контакта до 50 сек., как показывает температурная зависимость констант скорости реакции и опыты Вогэна, бутadiен практически не изменяется.

реакционный объем змеевика  $13 \text{ см}^3$ , при внутреннем диаметре трубки  $0,3 \text{ см}$ . При исключении подогревателя и змеевика, схема прибора остается прежней.

Перед опытом воздух из прибора до трехходового крана (рис. 1) вытесняется исследуемым газом. При работе с медным змеевиком, последний предварительно восстанавливается водородом при  $700^\circ$ . По достижении температуры опыта, водород вытесняется исследуемым газом. Газ поступает из 15-литрового газометра с постоянной скоростью, обеспеченной соответствующим приспособлением, через счетчик, манометр и осушители в реакционную трубку сверху.

Продукты разложения проходят небольшой водяной холодильник и через вводную трубку поступают в пробирку. К последней присоединена ректификационная колонна с дефлегматором, охлаждаемым твердой углекислотой в ацетоне или жидким воздухом, смотря по необходимости. Более тяжелые продукты конденсируются, давая флегму. Легкий газ, состоящий главным образом из водорода, этана и небольших количеств этилена, проходит в газометр.

Применение описанного приема ректификации продуктов распада на ходу обеспечивает также отделение от газа тумана сконденсировавшихся тяжелых компонентов, легко при другой постановке опыта уходящего вместе с газом. В продолжение опыта температура дефлегматора поддерживается постоянной, что при употреблении жидкого воздуха производится автоматически.\* По окончании опыта колонна отключается от печи и продолжается ректификация с отбором газа в тот же газометр. При температурах от  $-104$  до  $-90^\circ$  отходит главная масса этилена и этан, если таковые имеются в газе. После отбора первой фракции, который производится до  $-65^\circ$ , отбирают вторую, отвечающую пропилену (в смеси с пропаном), затем третью, соответствующую углеводородам с 4 атомами углерода. Вторая фракция обычно гонится от  $-50^\circ$  до  $-44^\circ$  и третья от  $-7^\circ$  до  $0^\circ$ . Между указанными температурными пределами выделения газов нет. Объем полученных газовых фракций измеряется по количеству воды, вытесненной из приемных газометров. Жидкие продукты остаются в пробирке, которая по окончании ректификации закрывается и взвешивается. В случае получения вязких продуктов или кокса взвешиваются также реакционная трубка и чехол термопары (в случае прибора № 1). Впрочем, вес остающихся на ней продуктов составляет всего несколько сотых грамма.

Бутадиен, употребляемый для разложения, получался из тетрабромида. Газ подвергался затем ректификации на описанной выше колонне. Отбиралась фракция, выпадающая от  $-4,5^\circ$  до  $-3^\circ$ .

### Анализ продуктов. Материальный баланс и расчеты

Полученные в опыте фракции газа подвергались полному анализу для определения водорода и предельных углеводородов и сернокислотному анализу для определения отдельных непредельных компонентов. Предельные и водород определялись сожжением над окисью меди. Так как первая фракция могла содержать только два предельных углеводорода (метан и этан), то определение количества каждого из них в отдельности достигалось обычным расчетом по объему образовавшейся углекислоты и по изменению объема после сожжения. В действительности анализ еще упрощался, как и в данном случае присутствовал лишь один этан. Во второй и третьей фракции газа предельных не содержалось вовсе. Непредельные углеводороды определялись по методу Добрянского,<sup>10</sup> более тщательно разработанному на заводе „Химгаз“<sup>11</sup>.

Бутадиен определялся в отдельной пробе малеиновым ангидридом по методу Кневича<sup>12</sup> в аппарате, разработанном на заводе „лит. А“<sup>13</sup> управления С. К.

\* Вообще жидкий воздух при ректификации продуктов термического разложения имеет значительные преимущества перед углекислотой как по большей точности разделения, так и по удобству манипуляций.



Количество норм. бутиленов во фракции газа с 4 атомами углерода находилось в разности между процентом, поглощенным 83%-ной кислотой, и найденным количеством бутадиена. При разложении бутадиена норм. бутилены образуются, так же, как и пропилен, лишь при более высоких температурах, и обычно количество газа, поглощенное 83%-ой кислотой, сходится с процентом бутадиена, найденным по малеиновому ангидриду.

Анализ на ацетилен и его монозамещенные (раствором сулемы в иодистом калии) показывал их отсутствие.

Жидкие продукты каждого опыта или нескольких опытов, проведенных в очень близких условиях, подвергались микроперегонке с отбором нескольких фракций. Для последних определялись молекулярные веса методом криоскопии и бромные числа по методу Мак-Иллинея, несколько измененному на заводе „Химгаз“. Для основной фракции определялся коэффициент преломления и в некоторых случаях, когда позволяло количество, удельный вес. Более детальное изучение жидких продуктов каждого опыта не представлялось возможным в виду их незначительных количеств.

Материальный баланс опыта сводился по весу пропущенного и бутадиена всех полученных продуктов. Потери составляли около 3—5%. Проценты выхода различных продуктов и неизмененного бутадиена вычислялись по весам собранных веществ и относились к их сумме. Процент превращения определялся по разности между количеством взятого и оставшегося неизмененным бутадиена.

### Изложение результатов

Основной реакцией превращения бутадиена при высоких температурах и атмосферном давлении является полимеризация (см. табл. 1 и рис. 2)

На основании метода, впервые описанного Шнейдером и Фроlichem и получившего в настоящее время широкое применение, можно установить, какие из продуктов термолита бутадиена являются первичными, а какие получились в результате дальнейших превращений. Способ их заключается в экстраполяции количеств образующихся продуктов, выраженных в процентах от превратившегося

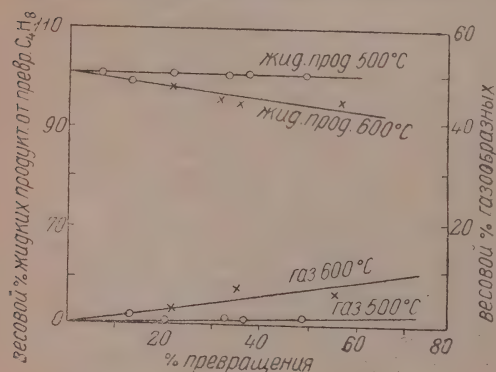


Рис. 2. Зависимость выхода жидких и газообразных продуктов от глубины превращения.

50%, что указывает на отсутствие распада жидких полимеров на газообразные углеводороды. При 600° изменения количества жидких продуктов значительно резче. По мере возрастания глубины превращения от 20 до 54% количество жидких продуктов уменьшается от 98 до 93%. При экстраполяции обеих кривых жидких продуктов к нулю процентов превращения, они пересекают ординату в точке, отвечающей 100%. Таким образом единственными первичными продуктами являются жидкие углеводороды. Это подтверждается экстраполяцией зави-

углеводорода, к нулю процентов превращения. Для этого необходимо при одной температуре иметь несколько точек с различными, не слишком большими, процентами превращения. Точки пересечения кривых, отвечающих полученным продуктам, с ординатой, соответствующей нулю процентов разложения, отсекают на ней выход первичных продуктов. Количество выразится какой-то конечной величиной. Для вторичных продуктов при этом получится нуль или величина, к нему близкая.

На рис. 2 представлена зависимость количества продуктов полимеризации от глубины превращения для разных температур. При 500° количество жидких продуктов практически не изменяется с увеличением глубины превращения от 6 до



Опыты по полимеризации бутадиена I

Таблица I

Прибор	З м е с е в и к										П р я м а я   п е ч ь			
	1	2	3	4	9	11	12	10	5	6	13	7	8	14
№ опытов . . . . .	1	2	3	4	9	11	12	10	5	6	13	7	8	14
Температура . . . . .	400	500	500	500	600	600	700	600*	500	50	500	600	600	600 в медн. трубке
Время контактии сек. . . .	13	1,22	1,91	3,63	0,48	0,96	0,37	1,10	6,5	10,4	0,97	0,45	0,95	0,90
Весов. % превращ. . . . .	8,0	12,5	20,4	32,0	33,8	53,8	65,8	36,0	36,3	47,8	5,6	20,2	34,3	30,4
Весов. % бутад. превращенного в:	{ газ . . . . .	3,5	1,6	—	0,5	6,9	25,5	12,2	0,8	0,5	—	2,5	6,4	5,6
		96,5	98,4	100	99,5	93,1	74,5	87,8	99,2	99,5	100	97,5	93,6	94,4
Объем газообразн. прод. в % от превра- щенного бутадиена	H <sub>2</sub>	0,7	—	—	—	2,1	4,2	3,3	0,2	0	—	0,5	1,7	2,2
	CH <sub>4</sub>	2,7	—	—	0,6	3,0	13,3	1,4	0,5	0,4	—	2,0	5,0	4,5
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,1	3,2	—	0,6	9,8	8,3	5,8	0,9	0,6	—	3,0	7,3	5,2
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	—	1,5	6,6	6,1	—	—	—	1,0	1,5	1,8
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	—	—	11,2	—	—	—	—	—	—	—

\* C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> разбавлен азотом до концентрации 48%.

симости весового количества газа от глубины превращения. При 500° газа образуется вообще ничтожное количество или в некоторых случаях не образуется вовсе (см. табл. 1). При 600° количество газа заметно увеличивается с возрастанием процента превращения. Экстраполированные к нулю процентов превращения кривые проходят через начало координат.

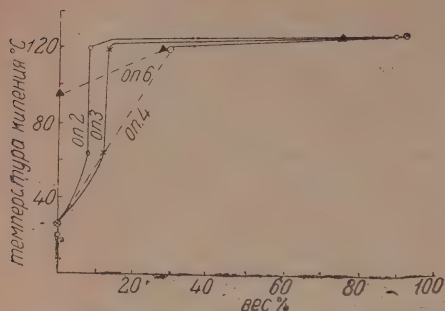


Рис. 3. Разгонка жидких продуктов полимеризации бутадиена, полученных при 500°.

Оп. 2 — 12,5% превращения  
Оп. 3 — 20,4%  
Оп. 4 — 32,0%  
Оп. 5 — 47,8%

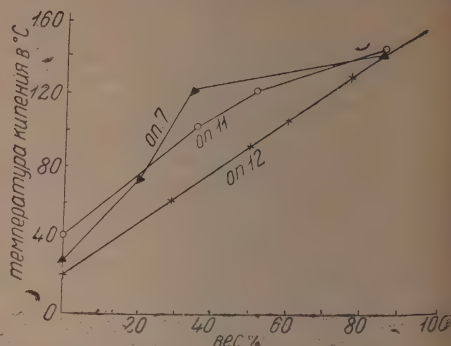
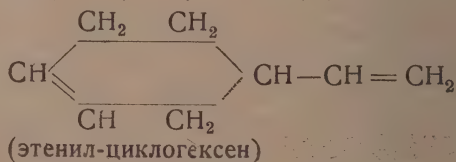


Рис. 4. Разгонка жидких продуктов полимеризации бутадиена, полученных при 600° и 700°.

Оп. 7 — 600°, 23,2% превращ.  
Оп. 11 — 600°, 53,8%  
Оп. 12 — 700°, 66,0%

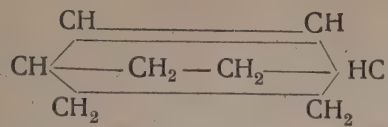
Жидкие продукты, полученные при низких температурах (400°), окрашены в желтый цвет, при более высоких (600°) — в коричневато-красный в проходящем и зеленый в отраженном свете. При 700° они представляют собой темно-коричневую жидкость. Состав жидких продуктов характеризуется разгонками, показанными на рис. 3 и 4, и анализами, данными в табл. 1. Продукты полимеризации, полученные при 500° и малой глубине превращения (до 12%), дают при разгонке весьма характерную кривую (см. опыт 2, рис. 3) с площадкой, отвечающей по температуре кипения фракции 125—130°. Легкие фракции 22—65° составляют всего около 10% общей массы. Во всех остальных разгонках имеется наличие площадки, отвечающей тем же пределам температуры кипения, но по мере углубления условий обработки (увеличения процента превращения и температуры) количество соответствующей фракции уменьшается, и само разделение становится менее четким. При 700° и глубине превращения 66% уже не удастся получить площадки, и кривая разгонки представляет прямую линию (см. опыт 12, рис. 4).

Основной по количеству, особенно там, где вторичные реакции не могли пройти глубоко, является фракция 120—130° (главная масса гонится 129°), отвечающая, по температуре кипения, молекулярному и удельному весу (см. табл. 2) димеру бутадиена. Молекулярный вес этой фракции, определенный криоскопическим методом в растворе нитробензола, колеблется от 106 до 109. Для димера получающегося полимеризацией бутадиена при 150° под давлением, С. В. Лебедев<sup>1</sup> дает следующую формулу:



Бромное число такого димера должно отвечать двум двойным связям или четырем атомам брома в молекуле. Для димера, образующегося при полимеризации бутадиена, в настоящем исследовании, т. е. при атмосферном давлении и высоких температурах, получается от двух до четырех атомов брома на молекулу, причем в опытах с более низкой температурой (500°) число атомов брома на молекулу ближе к четырем, а с повышением температуры опытов (600° и 700°) оно умень-

агается от двух атомов до одного. Возможно, что уменьшение не­предельности ди­мера связано с образованием предельных углеводородов, количество которых может увеличиваться с глубиной превращения и с температурой. С другой стороны воз­можно представить образование второго димера бутадиена с одной двойной связью следующего строения:



1,4-эндоэтилен-циклогексен-2,3).

Эта формула предложена Вогэном для полученных им продуктов полимери­зации бутадиена при 300° и пониженных давлениях, исходя из их удельного веса коэффициента рефракции. В табл. 2 дается сравнение физических констант димера бутадиена, полученного в настоящем исследовании, с данными Вогэна Лебедева.

Молекулярная рефракция углеводорода с мол. весом 108, высчитанная из атом­ых рефракций для соединения с открытой цепью и тремя двойными связями, равна

ТАБЛИЦА 2

Происх. димера	Темп. кипен- ия при 760 мм °С	Уд. вес $d_{25}^{25}$	Число ато- мов брома на молекулу	$n_D^{20}$	Молекуляр- ная рефрак- ция $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	Молекуляр- ный вес
Настоящее иссле- дование:						
опыт 2 . . . . .	129	0,837	4,65	1,466	35,73	108
" 3 . . . . .	129	—	3,53	1,470	—	106
" 6 . . . . .	129	0,839	2,49	1,470	35,93	108
Вогэн:						
опыт 39 . . . . .	—	0,867	—	1,469	34,75	—
" 40 . . . . .	—	0,848	—	1,461	34,30	—
" 41 . . . . .	—	—	—	1,460	—	—
Лебедев	130	0,884	4,0	—	—	—

7,7, для моноциклического с двумя двойными связями — 36,0 и для бицикличе-ского — 34,3. По молекулярной рефракции строение полученного нами димера соответ-ствует моноциклическому соединению с двумя двойными связями. Удельные веса также подтверждают последнюю формулу. Единственный противоречивый результат дают бромные числа.

Попытка установить строение димера с помощью бромирования не дала вполне удовлетворительных результатов. При разгонке бромированной фракции 120—130°, богнана предельная часть, составлявшая около 38% всей фракции (по числу атомов брома в молекуле предельные углеводороды должны составлять 34%), но нет пол-ной гарантии в ее чистоте. Температура плавления бромидов также не является характерной. Бромид плавится после двукратной перекристаллизации (еще не вполне чистый) при 100°. Лебедев дает для температуры плавления тетрабромида димера 9°. Однако значительный молекулярный вес бромида, полученного из фракции димера = 433, определенно говорит за то, что в молекуле димера имеются две двойные связи (для бромида, полученного из димера Лебедева, молекулярный вес равен 428).



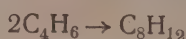
Таким образом, вопрос о строении димера, образующегося полимеризации бутадиена при высоких температурах, не является строго доказанным, но совокупности всех данных больше вероятности за то, что он идентичен димеру Лебедева.

Более легкие фракции, от 23° до 64°, которые начинают появляться в заметных количествах уже при температуре процесса в 500°, исходя из всего изложенного, являются продуктами распада димера. Весьма интересно, что при длительном стоянии на воздухе они полимеризуются в стекловидную массу. При 400° ни более легких, ни более тяжелых фракций не было получено. Фракции, кипящие выше 130°, являются очевидно результатом дальнейшего уплотнения димера. Они представляют собой сравнительно вязкие продукты, не перегоняющиеся без разложения при атмосферном давлении; некоторые из них полимеризуются при стоянии.

Количество тяжелых фракций резко увеличивается с температурой опыта.

Говорить сейчас вполне определено о механизме дальнейших превращений димера бутадиена при высоких температурах преждевременно. В дальнейшем предполагается поставить специальное исследование на эту тему. Пока же только можно сказать, что димер бутадиена сравнительно стоек при 500° и очень быстро изменяется, начиная с 600°.

Газообразные продукты, образующиеся при термической обработке бутадиена имеют подчиненное значение. В газе найдены: водород, метан, этилен и пропилен. Последний появляется при более высоких температурах (см. табл. 1). Соотношения между объемами полученных газов не являются постоянными и не дают возможности наметить простой механизм реакции их образования. Впрочем, изучение механизмов вторичных реакций и не входило в нашу задачу. Механизм же первичной реакции термического превращения бутадиена, на основании всего приведенного материала в общей форме может быть выражен следующей простой реакцией:



Бимолекулярный порядок данной реакции подтверждается постоянством константы скорости полимеризации бутадиена, вычисленных по уравнению бимолекулярной реакции (см. табл. 3) с учетом изменения концентрации исходного вещества при постоянном давлении.\*

$$K = \frac{1}{\tau} \left[ b^2 x - 2b(b+1) \lg e \cdot \frac{1}{1-x} + (b+1)^2 \frac{x}{1-x} \right],$$

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости полимеризации бутадиена  
в змеевике

№ опыт.	Темп.	Время кон- такта, в сек.	% пре- враще- ния	K экспе- римента	K вычи- слен.	lg K экспери- мента	lg K вычи- слен.
1	400	13	8,0	0,0067	0,0066	-2,174	-2,18
2	500	1,22	12,5	0,110	0,110	-0,958	-0,958
3	500	1,91	20,4	0,120	0,110	-0,920	-0,958
4	500	3,63	32,0	0,113	0,110	-0,946	-0,958
9	600	3,48	33,8	0,941	0,976	-0,026	-0,010
11	600	0,96	53,8	0,907	0,976	-0,042	-0,010
10	600	1,10	36,0	0,930	0,976	-0,030	-0,010
12	700	0,37	65,8	4,36	5,53	0,640	0,720

\* Исправлено уравнение бимолекулярной реакции, выведенное А. В. Фростом, на основании теоретических поправок А. А. Введенского и Л. Л. Хургина — неопубликованный материал.

где  $t$  — время пребывания в секундах без учета изменения объема,  $x$  — количество превращенного продукта в долях исходного,  $b$  — коэффициент изменения объема, равняющийся процентному приросту объема продуктов реакции по отношению к исходному объему вещества, деленному на процент превращения, т. е. 
$$e. = \frac{\% \Delta V}{\% x}$$

Вторым подтверждением бимолекулярности реакции полимеризации бутадиена служит влияние разбавления инертным газом на скорость полимеризации. При  $600^\circ$  и времени контакта 1,10 должно полимеризоваться, исходя из константы скорости реакции при данной температуре, 51,0% бутадиена. В тех же условиях, но при разбавлении бутадиена азотом до концентрации 48,5%, полимеризуется только 36,0% его. Константа скорости реакции, вычисленная из этого опыта, равна 0,990, вместо среднего значения 0,946, полученного для данных условий, т. е. отличается всего на 4,5%, что не выходит из пределов обычной точности определения констант. Таким образом скорость полимеризации бутадиена зависит от его начальной концентрации по формуле бимолекулярной реакции.

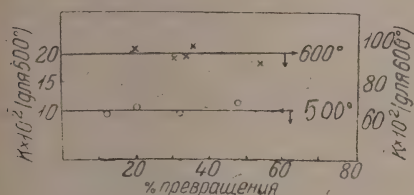
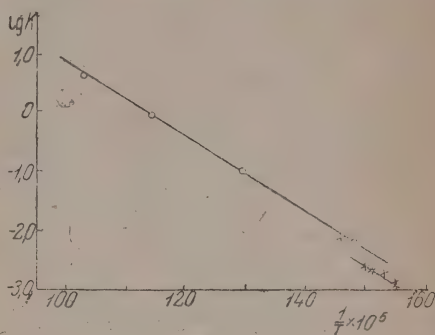


Рис. 5. Зависимость констант скорости полимеризации бутадиена от глубины превращения.





дать при низких температурах некоторого изменения хода процесса, на что может указывать отклонение точек Вогэна выше  $400^{\circ}$  от его прямой.

### Сравнение результатов, полученных в различных аппаратах

Механизм реакции и состав продуктов полимеризации бутадиена остаются одинаковыми, независимо от того, ведется ли реакция в медном змеевике, помещенном в свинцовой бане, или в фарфоровых трубках в прямой печи (см. табл. 1, опыты 4 и 5 и опыты 8 и 9).

ТАБЛИЦА 4  
Константы скорости полимеризации бутадиена в прямой печи

№ опыт.	Темп.	Время контакта, в сек.	% пре-вращения	K	Трубка
5	500	6,5	36,3	0,057	Фарфор
6	500	10,4	47,8	0,065	"
13	500	0,97	56,0	0,061	"
7	600	0,45	20,2	0,513	"
8	600	0,95	34,3	0,483	"
14	600	0,90	30,4	0,485	Медь

Отсутствие катализа при проведении реакции в меди подтверждается сравнением результатов, полученных в одном и том же приборе с прямой печью, в медной и фарфоровой трубках одинакового диаметра и длины. Константы скорости реакции в обоих случаях оказываются одинаковыми (см. опыты 14 и 8 или 7 табл. 3). При работе в аппаратуре различной конструкции, резкая разница наблюдается только во времени контакта, требующемся для достижения одинакового процента превращения. Так, время контакта в змеевике, требующееся при  $600^{\circ}$  для превращения 34% углеводорода, приблизительно в два раза меньше, чем в прямой

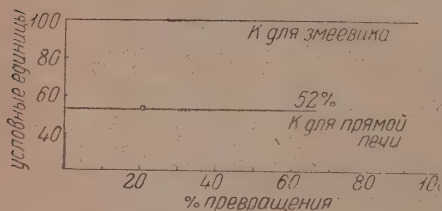


Рис. 7. Сравнение констант скорости полимеризации бутадиена для разных приборов.

печи для тех же условий. Соответственно и константы скорости реакции для опытов, проведенных в прямой печи, будут примерно в два раза меньше, чем константы скорости, полученные для опытов в змеевике. Такой результат можно было предвидеть заранее. В приборе с прямой печью предварительный подогрев газа не применялся. Газ входил в печь при комнатной температуре и, совершенно очевидно, что часть реакционного пространства прибора должна была играть роль подогревателя. Сравнение констант скорости реакции для обоих приборов показывает, что для печи 40 см длиной с изотермической областью максимальной температуры 26 см длиной, половина реакционного пространства работает на подогрев (при  $600^{\circ}$ ). Такое же соотношение констант наблюдается и при температуре  $500^{\circ}$ . На рис. 7 показано соотношение констант скорости реакции для змеевика и для прямой печи при температурах 500 и  $600^{\circ}$ , в зависимости от глубины превращения. Среднее отношение констант скорости реакции, найденных в прямой печи, к таковым в змеевике равно 0,52 (52%). Эти факты лишней раз показывают необходимость вводить газ в реакционное пространство предварительно подогретым до температуры, возможно близкой к температуре опыта, но конечно при условии отсутствия при этом заметного разложения.



## Выводы

1. Изучена скорость полимеризации бутadiens при атмосферном давлении и температурах от 400 до 700°. Дано уравнение зависимости константы скорости от температуры

$$\lg_{10} K = \frac{6400}{T} + 7,32 \pm 0,04.$$

2. Определены механизм реакции и величина энергии активации

$$E = 28\,000 \text{ кал/мол.}$$

3. Проведено сравнение двух типов приборов для изучения кинетики реакций в струе и установлена методика изучения процессов термической обработки легких углеводов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Norris, Chem. Educ., **9**, 1890 (1933). — 2. А. Ф. Добрянский, Труды зав. "Химгаз" вып. 2 (1934). — 3. R. Vernon Wheeler and L. Wood, J. Ch. Soc, 1819 (1930). — 4. Zanetty, Suydam Ofiner, J. Am. Soc. 44, 2036 (1932); *ibid*, 20, 474 (1924). — 5. Staudinger, Endle und Gerold, Ber. **46**, 2466 (1913). — 6. Vaughan, J. Am. Soc., 3863 (1932). — 7. L. Mareck and W. Mescluer, Ind Eng. Ch. **23**, 878 (1931). — 8. В. Г. Моор и Л. В. Шиляева, Труды зав. "Химгаз" вып. 2 (1934). — 9. А. И. Динцесс и А. В. Фрост, Ж. О. Х., **3**, 747 (1933). — 10. А. Ф. Добрянский, Нефт. хоз., № 10, 565 (1925). — 11. М. Б. Маркович и М. И. Дементьева, Труды зав. "Химгаз" вып. 2 (19); В. Г. Моор, Труды зав. "Химгаз", вып. 4 (1934). — 12. Сукневич и Чилингарян, Ж. прикл. хим. **4**, 724, (1931). — 13. Коротков, Синтет. каучук, № 4, 23 (1933). — 14. Schneider and Frolich, Ind. Eng. Ch. **23**, 1405 (1931). — 15. С. В. Лебедев, Ж. Р. Х. О. 726 (1910).

УПРУГОСТЬ ПАРА  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{AgCl}$ 

Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожмяков

Москва, НИИХ при МГУ Гинцветмет

Определение упругости пара производилось методом по точкам кипения. Подробное описание этого метода было ранее изложено.<sup>1</sup>

1. Определение упругости пара  $\text{ZnCl}_2$ 

Для исследования был взят препарат фирмы „Кальбаум“, качественный анализ препарата произведен по Мерку; никаких примесей в нем не оказалось, кроме незначительного содержания воды; количественный анализ показал содержание в нем 99,71%  $\text{ZnCl}_2$  (недостающие 0,29% приходятся на воду).

С этим препаратом мы провели первую серию опытов. Для дальнейших опытов мы считали необходимым иметь совершенно безводный препарат. В виду того что хлористый цинк весьма жадно удерживает последние молекулы кристаллизационной воды, осушка его производилась в течение 3—4 часов в особом кварцевом приборе сухим хлористым водородом.

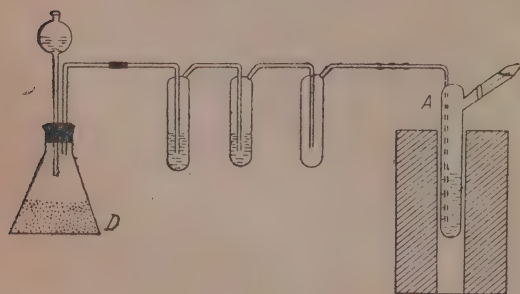


Рис. 1.

Схема аппарата для обезвоживания хлористого цинка состояла в следующем (рис. 1). Из делительной воронки серная кислота по каплям поступала в колбу D, в которой находилась химически чистая поваренная соль. Выделяющийся  $\text{HCl}$  проходил через промывалки, наполненные химически чистой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (последняя промывалка заполнялась стеклянной ватой), и поступал в кварцевый прибор A, в котором находился расплавленный  $\text{ZnCl}_2$ . Температура в приборе A поддерживалась около 400—450°. Пропускание  $\text{HCl}$  продолжалось в течение 3—4 часов, хотя Grünpauer<sup>2</sup> считает вполне достаточным для обезвоживания 1—1½ часа.

При соединении различных частей аппаратуры необходимо избегать соединений каучуком, так как  $\text{HCl}$  с ним взаимодействует, вследствие чего происходит загрязнение осушаемого  $\text{ZnCl}_2$ .

Количественный анализ просушенного хлористого цинка показал содержание в нем 100%  $\text{ZnCl}_2$ . Высушенный, расплавленный  $\text{ZnCl}_2$  переливался в кварцевый прибор для определения упругости пара по точкам кипения; этот прибор заранее устанавливался в нагретую электрическую печь; не дав охладиться расплавленному хлористому цинку (во избежание растрескивания кварцевого прибора при разогревании застывшего  $\text{ZnCl}_2$ ), производилось определение упругости пара.

<sup>1</sup> См. предыдущую работу „О методах определения упругости пара металлических соединений“.

<sup>2</sup> Grünpauer, Z. allg. anorg. Chem. 39, 433 (1904).

В нижеприведенной табл. 1 помещены данные, полученные с препаратом, содержащим 0,29% влаги.

В табл. 2 приведены данные, полученные при измерении упругости пара  $\text{ZnCl}_2$  безводного вышеописанным способом.

ТАБЛИЦА 1

$t^\circ$	$T^\circ$	$p$ см Hg	$\lg p$	$\frac{1}{T} \times 10^6$
560	833	3,49	0,5428	1200,0
572	845	4,30	0,6335	1183,0
582	855	5,23	0,7185	1169,0
594	867	6,94	0,8414	1154,3
632	905	13,90	1,1430	1105,1
670	943	28,01	1,4473	1060,1
696	969	39,99	1,6019	1032,2
718	991	57,07	1,7564	1009,4

ТАБЛИЦА 2

$t^\circ$	$T^\circ$	$p$ см Hg	$\lg p$	$\frac{1}{T} \times 10^6$
516	789	0,74	-0,1308	1267,0
550	823	2,00	+0,3010	1215,1
558	831	2,63	0,4260	1204,0
580	853	4,01	0,6031	1173,2
589	862	5,14	0,7110	1160,1
608	881	7,29	0,8627	1135,0
617	890	10,56	1,0237	1123,0
640	913	13,17	1,1196	1095,1
650	923	17,24	1,2363	1083,1
660	933	23,65	1,3738	1072,1
668	941	24,00	1,3802	1063,2
676	949	26,27	1,4195	1054,3
687	960	34,60	1,5391	1042,1
692	965	38,01	1,5799	1036,4
700	973	44,00	1,6434	1027,2
706	979	50,00	1,6990	1021,0
716	989	54,00	1,7324	1011,1
720	993	63,08	1,7999	1007,7
724	997	67,64	1,8302	1003,1
728	1001	72,30	1,8591	999,4

На рис. 2 сплошной линией представлена зависимость упругости пара  $\text{ZnCl}_2$  от температуры по нашим данным. Полученные нами экспериментальные данные

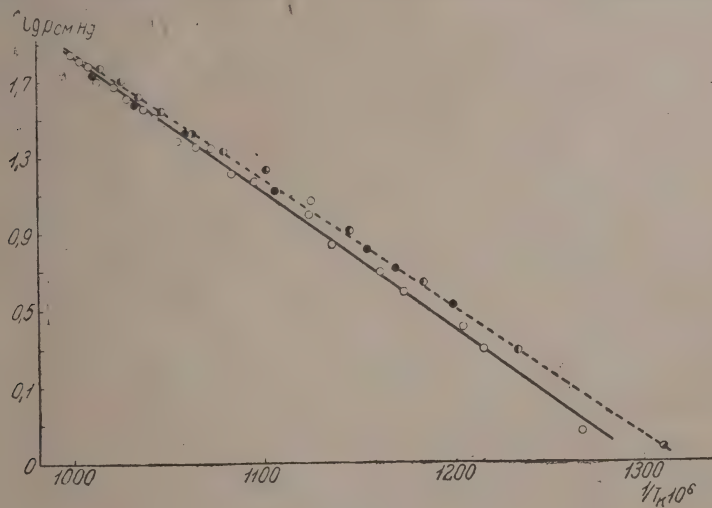


Рис. 2.

обозначены на рис. 1; ○ и ○, причем ● обозначают упругость пара препарата, содержащего 0,29% влаги. Пунктирная линия и точки, обозначенные ●, принадлежат Maier'у.<sup>1</sup>

Как видно из рис. 2, данные, полученные нами с препаратом, содержащим 0,29% влаги, почти совпадают с данными Maier'a; отсюда можно сделать заклю-

<sup>1</sup> C. G. Maier, Vapor pressures of the common metallic chlorides and method for high temperatures, Washington, 1925.



чение, что Maier работал с не вполне обезвоженным препаратом. Jellineck Коор<sup>1</sup> получили упругость пара для хлористого цинка еще более высокую, что по всей вероятности, объясняется различием в методе определения, а также возможным присутствием влаги в препарате, с которыми они производили исследование.

Наши опытные данные охвачены уравнением (здесь, как и в последующих уравнениях,  $p$  в см Hg):

$$\lg p = 8,7849 - \frac{6952,6}{T},$$

Вычисленные по данному уравнению значения  $\lg p$  укладываются в пределы ошибок опыта на прямой, изображенной на рис. 2 (сплошная линия).

В табл. 3 помещены данные, вычисленные по вышеприведенному уравнению

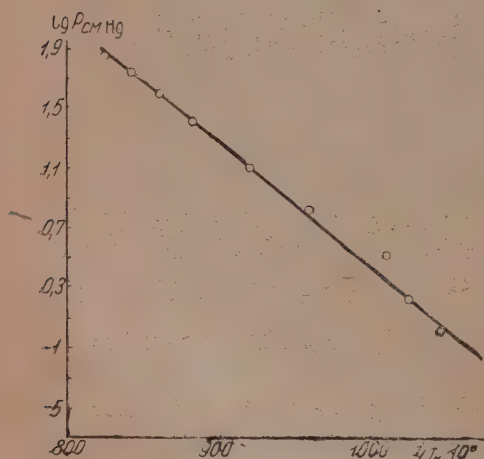


Рис. 2.

ТАБЛИЦА 3

$t^\circ$	$p$ — опытное в мм Hg	$p$ — вычисл. в мм Hg	Разность в мм	% ошибки
550	20,0	21,7	+ 1,7	+ 7
558	26,3	25,9	— 0,4	— 1
580	40,1	42,6	+ 2,5	+ 6
589	51,4	52,4	+ 1,0	+ 0
608	72,9	78,2	+ 5,3	+ 7
640	131,7	148,3	+ 16,6	+ 11
650	172,3	178,8	+ 6,5	+ 4
660	236,5	214,6	— 21,9	— 9
668	240,0	247,8	+ 7,8	+ 3
676	262,7	286,3	+ 23,6	+ 9
687	346,0	347,0	+ 1,0	+ 0
692	380,1	382,0	+ 1,9	+ 0
700	440,0	441,5	+ 1,5	+ 0
706	500,0	485,6	— 14,4	— 2
716	540,0	569,8	+ 29,8	+ 5
720	630,8	607,6	— 23,2	— 3
724	676,4	648,0	— 28,4	— 4
728	723,0	690,9	— 33,9	— 4

## 2. Определение упругости пара $PbCl_2$

В целях получения наиболее точных данных упругость пара хлористого свинца определена вторично с тем же препаратом, что и в предыдущем нашем исследовании (препарат содержал 99,76%  $PbCl_2$ ).

ТАБЛИЦА 4

$t^\circ$	$T^\circ$	$p$ см Hg	$\lg p$	$\frac{1}{T} \times 10^6$
650	923	0,45	— 0,3468	1083
680	953	1,11	— 0,0453	1049
700	973	1,79	+ 0,2528	1028
715	988	3,45	0,5378	1012,0
770	1043	6,85	0,8357	958,7
814	1087	13,00	1,1139	919,9
860	1133	25,23	1,4019	882,5
890	1169	39,04	1,5915	859,8
916	1189	53,53	1,7294	841,0
942	1215	69,21	1,8408	823,0

В табл. 4 помещены результаты опытов. Результаты опытов графически изображены на рис. 3.

Полученные нами экспериментальные данные охвачены уравнением:

$$\lg p = 8,3421 - \frac{7852,1}{T}.$$

В табл. 5 помещены для сравнения опытные данные и вычисленные по вышеприведенному уравнению.

<sup>1</sup> Jellineck und Коор, Z. phys. Ch. 145, 305, (1929).

3. Определение упругости пара  $\text{CdCl}_2$ 

Для исследования был взят химически чистый препарат  $\text{CdCl}_2$ ; количественный анализ показал содержание в нем 99,76%  $\text{CdCl}_2$ . Перед опытом препарат сушился при  $t^\circ 120^\circ\text{--}130^\circ$  до полного удаления влаги.

ТАБЛИЦА 5

$t^\circ$	$p$ — опытное в мм Hg	$p$ — вычисл. в мм Hg	Разность в мм	% ошибки
700	17,9	18,5	+ 0,7	+ 3,9
770	68,5	65,2	- 3,3	- 4,7
814	130,0	131,5	+ 1,5	+ 1,1
860	252,3	258,6	+ 6,3	+ 2,5
890	390,4	289,9	- 0,5	- 0,1
916	536,3	547,0	+ 3,1	+ 3,1

В табл. 6 приведены результаты наших опытов.

Ниже приводится диаграмма: упругость пара — температура (рис. 4).

Необходимо отметить, что в приборе, в котором производилось определение упругости пара, по окончании опыта было замечено выделение небольшого количества хлора, что указывало на диссоциацию  $\text{CdCl}_2$ ; эта диссоциация, очевидно, настолько мала, что упругость пара мы могли определять довольно точно методом точек кипения.

4. Определение упругости пара  $\text{Si}_2\text{Cl}_2$ 

Подготовка препарата  $\text{Si}_2\text{Cl}_2$  для исследования состояла в перекристаллизации химически чистого препарата Гослаборснабжения следующим путем: полухлористая медь вместе с мелкоизмельченной химически чистой электролитической медью ставилась в крепкой химически чистой соляной кислоте; смесь нагревалась в течение 5—6 часов на водяной бане и после этого выливалась в холодную воду,

ТАБЛИЦА 6

$t^\circ$	$T^\circ$	$p$ см Hg	$\lg p$	$\frac{1}{T} \times 10^6$
618	891	0,3	- 0,5229	1122
682	955	1,3	- 0,1139	1047
724	997	2,8	+ 0,4472	1030
738	1011	4,1	0,6128	98,91
760	1033	6,22	0,7938	96,80
787	1060	10,19	1,0082	94,34
816	1099	17,23	1,2369	90,99
842	1116	22,90	1,3598	89,69
864	1137	31,60	1,4997	87,95
890	1163	40,52	1,6077	85,98
914	1187	50,82	1,7060	84,25
930	1203	61,00	1,7853	83,12
942	1215	67,82	1,8314	82,30
952	1235	72,23	1,8587	80,97

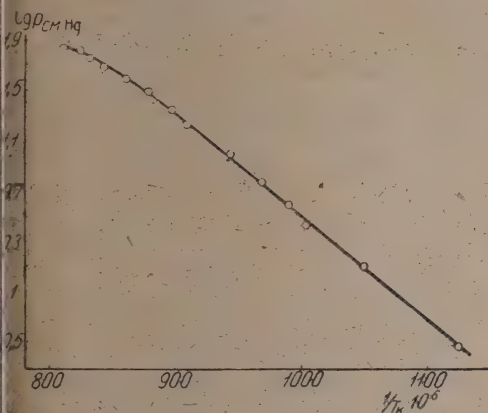


Рис. 4.

выпадали белые кристаллы  $\text{Si}_2\text{Cl}_2$ ; кристаллы быстро отфильтровывались на тонке Бюхнера, затем промывались ледяной уксусной кислотой и абсолютным этанолом. Сушение соли производилось при температуре  $105\text{--}120^\circ$ . Высушенная соль сейчас же закладывалась в кварцевый прибор, после чего производилось определение ее упругости пара.

Количественное содержание  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  в полученном таким способом препарате определено электроанализом по Фишеру и Шлейхеру; анализ показал содержание в препарате 99,82%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

В табл. 7 приведены полученные нами упругости пара  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , а на рис. 5 представлено их графическое изображение.

Данные Maier'a очень близки к полученным нами, а константы Wartenberg'a и Rosse,<sup>1</sup> будучи нанесены на диаграмму, укладываются на нашу кривую.

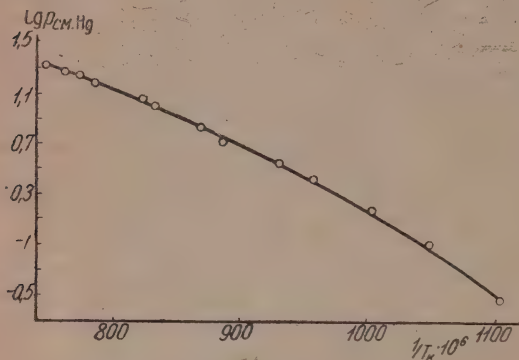


Рис. 5.

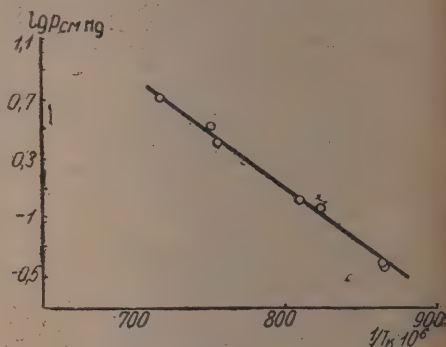


Рис. 6.

### 5. Определение упругости пара $\text{AgCl}$

Необходимый для исследования химически чистый препарат  $\text{AgCl}$  готовился нижеописанным способом, причем весь процесс получения  $\text{AgCl}$  проводился в темной комнате.

ТАБЛИЦА 7

$t^\circ$	$T^\circ$	$p$ см Hg	$\lg p$	$\frac{1}{T} \times 10^6$
632	905	0,31	-0,5086	1105,1
680	953	0,85	-0,0706	1049,0
724	997	1,55	+0,1903	1003,1
773	1046	2,70	0,4314	955,9
804	1077	3,75	0,5740	929,4
845	1118	5,39	0,7316	894,5
880	1153	7,11	0,8519	867,2
930	1203	10,28	1,0130	830,5
945	1218	11,92	1,0760	821,0
1004	1277	15,38	1,1870	783,0
1026	1299	17,60	1,2455	769,8
1045	1318	19,15	1,2822	758,7
1070	1343	21,57	1,3338	744,4

ТАБЛИЦА 8

$t^\circ\text{C}$	$T^\circ$	$p$ см Hg	$\lg p$	$\frac{1}{T} \times 10^6$
882	1155	0,37	-0,4318	865,7
883	1156	0,39	-0,4089	865,4
942	1215	0,94	-0,0269	823,0
962	1235	1,06	+0,0253	809,7
1050	1323	2,60	0,4150	755,8
1056	1329	3,31	0,5198	752,5
1120	1393	5,09	0,7067	717,9

К раствору азотнокислого серебра при температуре кипения прибавлялась соляная кислота до тех пор, пока не прекращалось выделение осадка  $\text{AgCl}$ . Осадок в растворе оставался на 12 часов, после чего отфильтровывался на воронке Бюхнера и промывался водой, подкисленной азотной кислотой до исчезновения реакции на хлор. Затем в течение 4 часов осадок сушился в сушильном шкафу при температуре  $100^\circ\text{--}130^\circ$ . Приготовленный таким способом препарат анализу не подвергался, так как вышеуказанным методом производится количественное определение серебра и хлора в виде  $\text{AgCl}$ .

Результаты опытов представлены в табл. 8 и в графическом изображении (рис. 6).

<sup>1</sup> Wartenberg und Rosse, Z. Electroch. 28, 384 (1922).



## Заключение

1. Определена упругость пара хлористого цинка в интервалах:

$$\begin{array}{l} 7,4 \text{ мм} — 723 \text{ мм} \\ 516^\circ — 728^\circ \end{array}$$

Опытные данные охвачены уравнением:

$$\lg p = 8,7849 - \frac{6952,6}{T}.$$

2. Упругость пара хлористого свинца определена в интервалах:

$$\begin{array}{l} 4,5 \text{ мм} — 692,1 \text{ мм} \\ 650^\circ — 942^\circ \end{array}$$

Опытные данные охвачены уравнением:

$$\lg p = 8,3421 - \frac{7852,1}{T}.$$

3. Упругости пара  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{AgCl}$  определены в следующих интервалах:

Хлористый кадмий

Хлористая медь

Хлористое серебро

$$\begin{array}{l} 3 \text{ мм} — 722,3 \text{ мм} \\ 618^\circ — 952^\circ \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 3,1 \text{ мм} — 215,7 \text{ мм} \\ 632^\circ — 1070^\circ \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 3,7 \text{ мм} — 59 \text{ мм} \\ 882^\circ — 1120^\circ \end{array}$$

Поступило в Редакцию  
3 октября 1934 г.

## К ВОПРОСУ О ДИССОЦИАЦИИ NiS

Д. Н. Тарасенков и А. В. Богословская

Москва, НИИХ при МГУ. Гинцветмет

В настоящее время не имеется разработанной методики получения NiS. Приготовление NiS мы вели путем нагревания металлического порошкообразного никкеля с серой (с серным цветом) в атмосфере азота. Порошкообразный никкель и серный цвет были взяты фирмы „Кальбаум“, причем анализом установлено содержание Ni во взятом продукте в 99,34%; сера при испытании на чистоту показала: 1) полную растворимость в сероуглероде и 2) при прокаливании в тигле не давала весомого остатка. При получении NiS было поставлено большое количество опытов при различных температурах (в интервале 340—850°).

Препарат, отвечающий по составу NiS, нами был получен следующим образом: смесь порошка никкеля с серой в отношении 5:3 нагревалась в течение 13 часов при температуре 800—850°; полученный в результате этого продукт бедный по содержанию серой, вследствие улетучивания последней во время опыта смешивался с 10% серы и нагревался при той же температуре дополнительно в течение 6 часов. Полученный таким образом препарат содержал 64,12% Ni (теоретическое содержание никкеля в NiS—64,72%). С этим продуктом нами и было произведено исследование его упругости диссоциации по методу Jellinek'a.

Для каждой серии опытов было взято 20 г сульфида никкеля, помещенных в фарфоровые лодочки. Вначале были произведены опыты при температуре 750°, причем произведены 2 серии опытов, а именно: первая — без анализа твердой фазы, вторая же — с учетом изменения в составе твердой фазы после каждого опыта.

750° (1-я серия опытов)

№	Скорость пропускания азота в л/час	Объем прошедшего газа за все время опыта в л	Колич. конденсата в г	Найденная упругость пара в мм Hg
1	1,289	3,867	0,0321	4,406
2	1,450	3,867	0,0095	1,310
3	1,195	3,948	0,0054	0,730

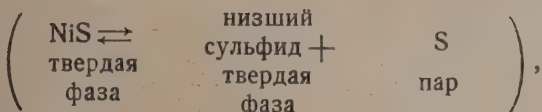
Как показали опыты, в конденсате оказалась только одна сера, при этом с каждым последующим опытом количество конденсата, а следовательно, и упругость уменьшались. Во всех трех опытах вещество не плавилось и оставалось порошкообразным. После этого была поставлена вторая серия опытов с учетом изменения в составе твердой фазы после каждого опыта.

На протяжении всех опытов вещество, как и в предыдущей серии, не плавилось и оставалось порошкообразным. Количество конденсата (серы) постепенно уменьшалось, после 6-го и 7-го опытов состав твердой фазы оставался неизменным и отвечал Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (теоретическое содержание Ni в Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> соответствует 73,30%).

## 750° (2-я серия опытов)

№	Скорость пропускания азота в л/час	Объем прошедшего газа за все время опыта в л	Колич. конденсата в г	Найденная упругость пара в мм	Состав твердой фазы % Ni
1	1,044	3,747	0,0197	2,723	66,40
2	1,212	3,742	0,0065	0,912	—
3	1,218	3,865	следы	—	70,04
4	1,522	3,807	—	—	70,95
5	1,308	3,702	—	—	70,65
6	1,078	3,772	—	—	73,58
7	1,887	3,775	—	—	73,50

Результаты опытов заставляют предполагать, что полученный нами NiS не представляет собой индивидуального вещества, а твердый раствор, так как в первом случае при диссоциации NiS при температуре 750° мы имели бы моновариантную систему



т. е. давление было бы постоянным, чего мы не наблюдаем на опыте.

Ниже приводятся результаты опытов при 850° и 900°, причем для этих опытов было взято вещество, с которым была проделана 1-я серия опытов при 750°, т. е. после окончания 3-го опыта.

$t = 850^\circ$

№	Скорость пропускания азота в л/час	Объем прошедшего азота за опыт в л	Колич. конденсата в г	Найденная упругость пара в мм Hg	Состав твердой фазы. % Ni
1	1,450	3,868	0,5927	13,90	67,38%
2	1,425	3,799	0,0216	2,969	—
3	1,150	3,837	0,0191	2,649	70,07%

$t = 900^\circ$

1	1,560	3,760	0,0174	2,410	—
2	1,440	3,803	0,0102	1,411	—
3	1,080	3,776	0,0075	1,036	—
4	1,008	3,784	0,0031	0,427	71,89%
5	1,122	3,741	0,0029	0,404	72,08%

При  $t = 850^\circ$ , а тем более и при  $900^\circ$  вещество было в расплавленном состоянии, что наблюдалось после каждого опыта. При этих температурах сульфид не имел постоянной упругости, последняя постепенно уменьшалась соответственно уменьшению количества конденсата (в конденсате была только одна сера); состав твердой фазы все время изменялся, очевидно приближаясь к составу  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Эти опыты говорят за то, что при  $850^\circ$  и  $900^\circ$  мы имеем дело с раствором, упругость пара которого при определении по методу струи безусловно постепенно должна уменьшаться с улетучиванием серы, что мы и наблюдаем на опыте.



## Выводы

1. Для окончательного установления, действительно ли существуют индивидуальное соединение  $\text{NiS}$  и другие высшие сульфиды, необходимо изучить диаграмму плавкости системы  $\text{Ni}-\text{S}$  при содержании серы более 40% (продолжение диаграммы Вогнеманна).<sup>1</sup>

2. Наряду с изучением диаграммы состояния системы  $\text{Ni}-\text{S}$ , исследование упругости диссоциации сульфидов никкеля может служить одним из способов доказательства существования того или иного индивидуального сульфида.

Поступило в Редакцию  
3 октября 1934 г.

---

<sup>1</sup> Bornemann, Met. 5, 13 (1908).

## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Н. Н. Мельников

Количественное окисление органических соединений серы, до переведения последней в серную кислоту, возможно производить различными окислителями, как-то; дымящая азотная кислота, перекись натрия, хромовая кислота, перманганат калия в щелочной среде и др.<sup>1</sup>

Большинство этих методов количественного окисления сернистых соединений в серную кислоту требует много времени и подчас специальной аппаратуры.

Нами была предпринята попытка определения серы в органических соединениях путем окисления сернистых соединений перманганатом калия в присутствии концентрированной фосфорной кислоты. Такое окисление перманганатом в кислой среде описано Руппом и Леманом<sup>2</sup> для количественного определения мышьяка в органических соединениях.

По Мезингеру и Энгельсу<sup>1</sup> количественное окисление сернистых соединений возможно производить щелочным перманганатом при продолжительном кипячении, но этот способ занимает довольно много времени, тогда как окисление перманганатом в кислой среде занимает всего лишь несколько минут.

ТАБЛИЦА 1

№	Формула	Теоретич. % S	Контроль- ный ана- лиз %	Найдено % S	Навеска вещества г	Получено BaSO <sub>4</sub> г
1	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	29,38	29,28	29,15	0,2000	0,4245
2	(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	26,05	26,33	25,84	0,1453	0,2734
3	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	18,51	18,40	18,35	0,2241	0,2994
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	9,798	9,81	9,60	0,4452	0,3112
5	CH <sub>3</sub> AsS	29,28	29,50	29,01	0,1102	0,2328
6	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> As] <sub>2</sub> S	7,34	7,55	7,11	0,4811	0,2491
7	NH <sub>2</sub> OH·SO <sub>3</sub> HC <sub>10</sub> H <sub>5</sub> (1,8,4)	13,3	13,19	13,01	0,3811	0,3609
8	HO·C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	9,156	8,93	8,89	0,5100	0,3301

Определение производилось следующим путем: навеска вещества от 0,2 до 0,5 г, в зависимости от содержания серы, нагревалась с 10—15 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты (*d*—1,7) до 70—140° (температура нагрева зависит от степени трудности окисления анализируемого вещества), к нагретой смеси постепенно, при взбалтывании, небольшими порциями прибавлялся перманганат от 1,5—4 г, растертый в мелкий порошок (количество перманганата зависит от величины взятой навески).

Реакция проходит довольно бурно, с выделением бурого дыма и не редко с выделением пламени, далее избыток перманганата после 10—15-минутного стояния разрушался перекисью водорода, раствор разбавлялся до 300—400 см<sup>3</sup> водой,

и серная кислота осаждалась в виде сульфата бария его хлоридом в присутствии соляной кислоты, далее определение велось как обычно. Этим путем был проанализирован целый ряд сернистых соединений, данные некоторых определений приведены в табл. 1 (см. стр. 839).

Таким путем удается определить серу лишь в труднолетучих органических соединениях, не имеющих значительной упругости пара при температурах окисления ( $70-140^{\circ}$ ). Кроме того, целый ряд соединений, как-то: роданиды, некоторые сульфиды и гетероциклические сернистые соединения окисляются лишь частично, что сужает сферу применения этого метода.

Как видно из таблицы, отклонения от теории в большинстве случаев не превышают обычных аналитических погрешностей  $0,2-0,3\%$ ; в некоторых случаях имеют место более значительные отклонения, повидимому, за счет улетучивания части вещества при нагревании.

Таким образом этот метод можно рекомендовать для быстрого определения серы в легкоокисляющихся, малолетучих соединениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

I. Missinger, Engels, Ber. 21, 2914 (1888); Z. anal. Ch. 29, 605 (1890); Wagner, Ch. Ztg. 14, 269 (1890); Schlicht, Z. anal. Ch. 30, 665 (1891); v. Konek, Ber. 53, 1669 (1920); Lenz, Z. anal. Ch. 34, 39 (1895); Hoffmann, Gartner, J. Am. Soc. 45, 1033 (1923); Z. anal. Ch. 69, 73 (1926); Zohnel, Clarke, J. Am. Soc. 52, 3275 (1930), — 2. Apoth. Z. 26, 203 (1911); Sonn, Ber. 52, 1704 (1919); Lehmann, Apoth. Z. 27, 5454 (1912); Rosenheim, Plato, Ber. 58, 2004 (1926).

Поступило в Редакцию  
3 октября 1934 г.



## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## Сообщение II

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Н. Н. Мельников

Обычным методом разрушения органических соединений меди для количественного определения последней является разрушение концентрированной азотной кислотой или азотнокислым аммонием<sup>1</sup> с последующим весовым определением в виде иси. Возможно также производить определение меди в виде  $\text{Cu}_2\text{S}$  путем перевода ее в это соединение сероводородом.

Ушаковым<sup>2</sup> был разработан метод иодометрического определения меди после разложения соединения серной кислотой в водно-спиртовом растворе; медь разрушается гипосульфитом в присутствии иодистого калия. В случае полипептидов производных аминокислот титрование проводят в присутствии соляной кислоты.<sup>3</sup>

Иодометрическое определение меди после разложения вещества серной или азотной кислотами чрезвычайно просто и дает достаточно надежные результаты, этим способом нельзя вести определение меди в легкоокисляющихся и реагирующих с иодом соединениях, так как многие из них не вполне разрушаются указанными кислотами.

Нами для количественного определения меди была использована реакция разложения органических соединений перманганатом калия в кислой среде, недавно предложенная нами для определения серы в органических соединениях.<sup>4</sup>

Для определения меди навеску вещества 0,1—0,5 г в зависимости от содержания меди разбалтывают с 10—15  $\text{см}^3$  концентрированной серной кислоты ( $d = 1,84$ ), нагревают на водяной бане до 70—80° и прибавляют небольшими порциями 1—4 г растертого в мелкий порошок перманганата калия; при этом, как в ранее описанных случаях, не редко имеет место выделение пламени и бурого дыма перекиси марганца.

По прибавлении перманганата смесь оставляют стоять на 15—20 минут; по окончании этого времени прибавляют 20—25  $\text{см}^3$  воды и избыток перманганата разрушают шавелевой кислотой или перекисью водорода (в этом последнем случае вытесняют некоторое время кипятят для удаления избытка перекиси водорода). По окончании слабо голубоватый раствор доводят водой до объема 100—250  $\text{см}^3$ , прибавляют 0,5 г иодистого калия, 20—25  $\text{см}^3$  10% раствора роданистого калия и титруют по Брунсу<sup>5</sup> гипосульфитом (0,02 г), прибавляя под конец титрования крахмал до грязнофиолетового окрашивания или до обесцвечивания.

Таким путем был проанализирован целый ряд соединений меди: 1) ацетилсалицилат меди, 2) бензоилацетонат меди, 3) стеариновокислая медь, 4) аспарагиновокислая медь, 5) медное соединение оксима фруктозы, 6) пальмитиновокислая медь, 7) глицериновокислая медь, 8) фенилуксусновокислая медь, 9) медная соль ацетоуксусного эфира и 10) бензоксим меди; результаты анализа этих соединений приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что ошибка определения почти во всех случаях не превышает 0,15—0,2%, т. е. обычных аналитических погрешностей, и этот метод можно рекомендовать для быстрого и достаточно точного определения меди в органических соединениях.

№	Формула	Теоретич. % Cu	Найден. % Cu	Навеска вещества г	Ушло на титрование 0,02 н. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> см <sup>3</sup>
1	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Cu . . .	24,29	24,33	0,1200	22,96
2	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Cu . . .	14,48	14,36	0,2111	23,84
			14,40	0,2315	26,22
3	C <sub>38</sub> H <sub>70</sub> O <sub>4</sub> Cu . . .	10,09	10,0	0,3140	24,7
			10,13	0,3415	27,2
4	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cu . . .	19,52	19,40	0,3819	58,18
			19,66	0,2115	32,7
5	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> NCu . . .	24,77	24,66	0,1515	29,39
6	C <sub>32</sub> H <sub>64</sub> O <sub>4</sub> Cu . . .	11,08	10,90	0,3341	28,65
7	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu . . .	30,03	29,91	0,1012	23,8
			29,95	0,1101	25,95
8	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Cu . . .	19,05	19,0	0,1514	22,62
9	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> Cu . . .	19,76	19,55	0,1348	20,75
10	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NOCu . . .	22,02	22,30	0,1195	19,19
			22,31	0,1048	18,39

В ближайшее время нами будут сделаны сообщения по определению целого ряда других элементов в органических соединениях этим методом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dickmann u. Stein, Ber. 37, 3381 (1904); Rindl u. Simons, Ber. 41, 839 (1908); Dubsky u. Spritzmann, J. pr. Ch. (2) 96, 117 (1917).—2. Uschakow, Z. an. Chem. 75, 231 (1928).—3. Abderhalden, Schnitzler, Z. f. physiol., 163, 95 (1927).—4. См. предыдущую статью и также С. С. Наметкини и Н. Мельников, Z. f. anal. Chem. 1934.—5. Bruhns, Ch. Ztg. 42, 501 (1918); Kolthoff, Chem. Ztg. 42, 151 (1918).

Поступило в Редакцию  
3 октября 1934 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АГГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЙ

## 1. ОБ ОДНОМ ЭМПИРИЧЕСКОМ ПРАВИЛЕ

Е. И. Ахумов

(Ленинград)

Вопрос о температуре плавления—границе между двумя агрегатными состояниями—относится к одному из наименее разработанных в современной физической химии. Выяснение механизма перехода вещества из твердого состояния в жидкое и обратно, развитие общей теории плавления вещества, наконец, нахождение теоретических зависимостей и закономерностей между величинами, характеризующими переходы между твердым и жидким состояниями при температуре плавления,—все это в настоящее время пока еще неясно и ждет своего выяснения.

Факт неизученности комплекса явлений, связанных с температурой плавления вещества, имеет свои объяснения. Одной из основных причин этого является то обстоятельство, что отсутствует удовлетворительная теория твердого и жидкого состояний вещества. Если реальные газы в первом приближении подчиняются закону совершенного газа, а газообразное и жидкое состояния лишь теоретически выражены формулой Ван-дер-Ваальса, известна закономерность, которая объясняла бы свойства твердого, жидкого и газообразного состояний вещества в одной формуле, как функцию ряда характерных параметров вещества переменных: температуры плавления, объема, атомных и молекулярных констант и т. д.

В настоящей работе делается попытка установления эмпирической зависимости между температурой плавления вещества, с одной стороны, и температурой кипения и коэффициентом объемного расширения жидкой фазы вещества, с другой. Рассуждение, здесь приводимое, скорее чисто феноменологическое, чем строго математическое, основывается на аналогии с эмпирическим правилом Пиктэ.

Рассмотрим вначале поведение однокомпонентной системы вещества последовательно в твердом, жидком и газообразном состояниях при нагревании от абсолютного нуля  $T=0^\circ\text{K}$ , при постоянном внешнем давлении, например  $p=1$  атм. с. 1). В качестве характеристики возьмем объем системы как функцию температуры. В математических выражениях мы примем следующие основные обозначения: символ  $S$  обозначает твердое состояние вещества,  $L$  — жидкое,  $G$  — газообразное; значок  $e$  определяет состояние плавления вещества,  $b$  — состояние кипения;  $q_e$  обозначает скрытую молекулярную теплоту плавления или кипения в зависимости от индекса.

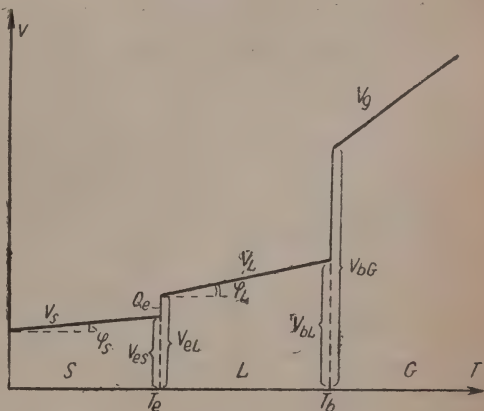


Рис. 1.



Итак, мы имеем грамм-молекулу вещества, объем которой в твердом состоянии при абсолютном нуле равен  $V_0$ . По мере нагревания вещество расширяется, увеличивая свой объем по закону:

$$V_S = (V_0, T, K_S)_{T=0}^{T=Te},$$

где  $K_S$ —коэффициент, характерный для данного тела.

В первом приближении, как показывают наблюдения, эта зависимость имеет следующий вид:

$$V_S = V_0 (1 + \beta_S T + \beta'_S T^2 + \dots),$$

где  $\beta, \beta', \dots$  — коэффициенты расширения твердого вещества.

Нагреваясь, тело достигает температуры плавления. При температуре  $Te$ —вещество находится в твердом состоянии; при температуре  $Te + \Delta T$  — в жидком. В пределе, при  $Te$ , когда  $\Delta = 0$ , сосуществуют одновременно две фазы  $S$  и  $L$ . Итак, в точке плавления наблюдается скачок на кривой свойств вещества: свойства, присущие твердому телу, сменяются свойствами жидкости. Таким образом, при температуре плавления вещество имеет два характерных объема: один — объем твердого тела  $Ve_S$ , другой — объем жидкого тела  $Ve_L$ . Чтобы перевести грамм-молекулу вещества из твердой фазы в жидкую, следует затратить скрытую теплоту плавления  $Qe$ , которую можно вычислить из уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dTe}{dp} = \frac{Te}{Qe} (Ve_L - Ve_S).$$

И это количество теплоты тем большее, чем значительнее разность объемов

$$Ve_L - Ve_S = Ve.$$

Выше температуры  $Te$  дальнейшему нагреванию подвергается жидкая фаза, объем которой, аналогично (1), изменяется по закону:

$$V_L = f(Ve_L, T, K_L \dots)_{T=Te}^{T=Tb}$$

Опыт показывает, что жидкости хорошо следуют нижеследующим законам:

$$Vt = V_0 (1 + \beta_L t + \beta'_L t^2 + \dots)$$

и формуле Менделеева:

$$V_t = \frac{V_0}{1 - Kt}.$$

где  $K$  — модуль жидкости.

Повторяя аналогичные рассуждения для точки кипения  $Tb$  отметим, что разность объемов

$$Vb_S - Vb_L = Vb$$

определяет собой величину скрытой теплоты испарения вещества, вычисляемой по формуле Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dTb}{dp} = \frac{Tb}{Qb} (Vb_S - Vb_L).$$

Правило Пикте относится к состоянию тела в твердом состоянии  $S$ , т. е. справедливо в температурном интервале от 0 до  $Te$ , и рассматривает закономерность изменения объема твердого тела при нагревании. Формулируется оно следующим образом: величина относительного прироста длины твердого тела при нагревании от абсолютного нуля до температуры плавления не зависит от природы вещества, являясь постоянной величиной, т. е.:

$$\alpha Te = C'_S, \quad (10)$$

где  $\alpha$  — средний линейный коэффициент расширения в пределах от 0 до  $Te$ .

Если обозначить через  $R_0$  и  $R_e$  линейные размеры тела при абсолютном нуле при температуре плавления, то правило Пиктэ можно выразить тогда следующим образом:

$$\frac{R_e - R_0}{R_0} = \alpha T_e = C'_S. \quad (11)$$

Понятно, что при переходе к объему правило Пиктэ принимает вид:

$$\frac{V_{eS} - V_0}{V_0} = \beta_S T_e = C_S. \quad (12)$$

к как

$$\beta = 3 \alpha, \quad (13)$$

ясно, что:

$$C'_S = \frac{1}{3} C_S. \quad (14)$$

Правило Пиктэ может быть теоретически выведено из уравнений Бора и основании работ Линдемана, исходя из строения кристаллической решетки вещества.

Из формул (11) и (12) видно, что правило Пиктэ предполагает прямолинейный характер изменения объема твердого тела с температурой. Найдем угловой коэффициент прямой  $V_S$  из (9) и (12) формул. Находим:

$$\operatorname{tg} \varphi_S = \frac{V_{eS} - V_0}{T_e} = \beta_S V_0 = C_S \cdot \frac{V_0}{T_e}. \quad (15)$$

е. чем выше температура плавления тела, тем меньше с температурой изменение объема на  $1^\circ$  и тем более горизонтальна кривая  $V_S$ .

Экспериментально величина постоянной в уравнении (12) определяется равной  $= 0,112$ .

Исследование свойств жидкостей в части расширения их с повышением температуры дает возможность провести аналогию с твердыми телами и феноменологически предположительно заключить о существовании закономерности, управляющей расширением жидкостей, подобной правилу Пиктэ для твердых тел.

Этот вывод кажется нам естественным еще потому, что жидкости увеличивают свой объем с повышением температуры по закону, аналогичному для твердых тел, пример по формулам (6) и (7).

Итак, составим для жидкого состояния  $L$  уравнение, подобное (10):

$$\beta_L (T_b - T_e) = C_L, \quad (16)$$

$\beta_L$  — коэффициент объемного расширения жидкости. Обозначая через  $V_{eL}$  и  $V_{bL}$  объемы жидкости соответственно при температурах плавления и кипения, получим:

$$\frac{V_{bL} - V_{eL}}{V_{eL}} = C_L. \quad (17)$$

Заменим в формуле (17) объемы значением удельных весов с соответствующими индексами, т. е. полагая

$$\left. \begin{aligned} V_{eL} &= \frac{1}{d_{eL}} \\ V_{bL} &= \frac{1}{d_{bL}} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

подставляя в (17) значения из (18), будем иметь

$$\frac{d_{eL} - d_{bL}}{d_{bL}} = C_L. \quad (19)$$

Выражения (16) и (19) можно формулировать следующим образом: величина относительного увеличения объема жидкости при нагревании от температуры плавления до температуры кипения не зависит от природы вещества, являясь постоянной.

ТАБЛИЦА 1

Формула	Название	$T_e$	$T_b$	$T_b - T_e$	$\beta_L$	$C_L$
H <sub>2</sub> O	вода	0	+ 100	100	0,000433	0,0433
Hg	ртуть	— 38,9	+ 357	396	0,00018	0,0713
CS <sub>2</sub>	сероуглерод	— 112	+ 46	158	0,00114	0,1800
SO <sub>2</sub>	сернист. газ	— 73	— 10	63	0,00150	0,0945
Br <sub>2</sub>	бром	— 7,3	+ 58,8	66,1	0,00104	0,0685
P	фосфор	+ 44	+ 280	236	0,000308	0,0727

Проверка справедливости данного определения по формуле (16) представлена в табл. 1 и 2, где произведены подсчеты величины  $C_L$  для ряда элементов неорганических и органических веществ. Значение величины  $\beta_L$  взято средним из таблиц справочников в интервале существования жидкости, т. е. в пределах температур от  $T_e$  до  $T_b$  (табл. 1 и 2).

ТАБЛИЦА 2

Формула	Название	$T_e$	$T_b$	$T_b - T_e$	$\beta_L$	$C_L$
CH <sub>3</sub> OH	Метиловый спирт . . .	— 98	+ 65	163	0,00119	0,194
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Этиловый . . .	— 114	+ 78	192	0,00074	0,142
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	Амиловый . . .	— 78,5	+ 138	216,5	0,00089	0,193
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	Этиловый эфир . . .	— 117	+ 35	152	0,00151	0,230
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Уксусн. этиловый эфир	— 83	+ 77	160	0,00127	0,203
HCOOH	Муравьиная кислота .	+ 8	+ 101	93	0,00099	0,092
CH <sub>3</sub> COOH	Уксусная . . .	+ 17	+ 118	101	0,00107	0,108
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	Уксусный ангидрид . .	— 73	+ 140	213	0,00105	0,224
CH <sub>3</sub> CHO	аальдегид . . .	— 123,5	+ 20,2	143,7	0,00155	0,222
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Глицерин . . .	+ 19	+ 290	271	0,00051	0,138
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Пентан . . .	— 131	+ 36	167	0,00166	0,277
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Бензол . . .	+ 6	+ 80	74	0,00118	0,088
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Толуол . . .	— 95	+ 111	206	0,00110	0,226
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	о-ксилол . . .	— 27	+ 141	168	0,00092	0,155
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	м- . . .	— 54	+ 139	193	0,00095	0,183
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	п- . . .	+ 15	+ 136	121	0,00097	0,117
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Фенол . . .	+ 41	+ 182	141	0,00067	0,095
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Анилин . . .	— 6	+ 184	190	0,00086	0,163
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Нитробензол . . .	+ 9	+ 211	202	0,00083	0,167
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Нафталин . . .	+ 80	+ 218	138	0,00075	0,104
CHCl <sub>3</sub>	Хлороформ . . .	— 63	+ 61	124	0,00127	0,157
CCl <sub>4</sub>	Четыреххлористый уг-					
	лерод . . .	— 23,8	+ 76,6	100,4	0,00118	0,119
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Ацетон . . .	— 94	+ 56	150	0,00149	0,225

Детальный анализ табл. 1 и 2 показывает, что величина  $C_L$  не является строгой постоянной, а колеблется в интервале от 0,07 до 0,23. Для неорганических веществ (табл. 1) значение  $C$  примерно в 2 раза меньше, чем для органических, и составляет 0,07—0,10. Для органических соединений (табл. 2) эта величина на 0,



тся в интервале от 0,14 до 0,22, а в среднем имеет значение 0,18. Однако, если есть трудность измерения величины  $de_L$  и  $db_L$  и возникшую вследствие этого точность величины  $\beta_L$ , то все же надо признать удовлетворительным постоянство величины  $C_L$ .

Предложенная закономерность (16) предполагает прямую зависимость между увеличением объема и температурой. Отсюда угловой коэффициент прямой  $V_L$  числяется равным:

$$\operatorname{tg} \varphi_L = \frac{Vb_L - Ve_L}{Tb - Te} = C_L \cdot \frac{Ve_L}{Tb - Te} = \beta_L \cdot Ve_L, \quad (20)$$

е. чем больше температурный интервал существования жидкой фазы тела, тем больше угловой коэффициент прямой.

### Выводы

1. Рассмотрено увеличение объема вещества при нагревании от абсолютного до последовательно в твердом, жидком и газообразном состояниях.
2. Разобрано правило Пиктэ.
3. Предложено автором для жидкого состояния вещества эмпирическое правило: величина относительного увеличения объема жидкости при нагревании от температуры плавления до температуры кипения не зависит от природы вещества, являясь постоянной, е.

$$\beta_L (Tb - Te) = C_L.$$

4. Справедливость данного выражения показана на примере ряда неорганических и органических веществ.

Поступило в Редакцию

4 октября 1934 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В СИСТЕМЕ  
ВОДА — МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА — ФЕНОЛ

В. И. Нестерова, Н. Н. Петин и К. В. Топчиева

Лаборатория химической кинетики МГУ

Изучение равновесия трехкомпонентных жидких систем представляет большой как теоретический, так и практический интерес.

Литература, посвященная этому вопросу, а также вопросу о ходе коэффициентов распределения с температурой и с изменением общей концентрации распределяющегося вещества в достаточной мере обширна.<sup>1</sup>

Взгляды на причины, обуславливающие перераспределение компонентов между соприкасающимися жидкими фазами и непостоянство коэффициентов их распределения, до сих пор являются спорными весьма вероятно потому, что молекулярно-кинетическая теория жидкого состояния материи далеко еще не разработана.<sup>2</sup>

Общеизвестная зависимость взаимной растворимости жидкостей от полярных свойств их молекул, проявляющая себя также в изменении поверхностных концентраций составляющих систему веществ на границе соприкосновения жидких фаз,<sup>3</sup> позволяет надеяться, что систематическое изучение равновесия в подобных системах с параллельным измерением поверхностного натяжения, и там, где возможно (в случае электролитов) с исследованием электрохимических свойств соответствующих растворов (электропроводность, фазовый потенциал) сможет пролить свет на эти пока еще темные, но весьма интересные вопросы молекулярно-кинетической теории жидкого состояния вещества.

Выявление имеющихся в данном случае закономерностей требует всестороннего изучения подобных трехкомпонентных систем различного характера; и, только имея в руках достаточно обильный экспериментальный материал, можно будет объективно подойти к нахождению тех причин, которые заставляют данное вещество так или иначе распределяться между жидкими средами, влияя в свою очередь на их взаимную растворимость.

Настоящее сообщение представляет собою один из этапов в предпринятом нами исследовании изменений в объемных и поверхностных концентрациях жидких двухфазных систем из трех компонентов с параллельным изучением электрохимических свойств, составляющих систему растворов. Основываясь на указанных соображениях, мы остановились прежде всего на системе вода — муравьиная кислота — фенол.

В этой системе удобно следить за состоянием распределяющегося вещества по электропроводности слоев, ибо муравьиная кислота, как не особо слабый электролит, распределяясь между двумя фазами, дает возможность легко измерять электропроводность этих растворов. Избранная нами система ранее не изучалась; двухкомпонентная же система вода — фенол хорошо изучена.

Предварительные опыты нам показали, что 1) муравьиная кислота распределяется между фенолом и водой, 2) распределяясь, она влияет на взаимную растворимость фенола и воды; 3) это влияние настолько сильно, что полное смешение при достаточном количестве муравьиной кислоты наступает при комнатной температуре.

<sup>1</sup> Литература по указанным вопросам приведена в нашей статье — В. И. Нестерова и Н. Н. Петин, Ж. О. Х. 1, 272 (1931).

<sup>2</sup> Я. И. Френкель, Статистическая физика, часть I, Л. — М., 1933, стр. 217.

<sup>3</sup> См. например В. К. Семенченко, Z. f. ph. Ch. 133, 9 (1528); Ж. Пр. Физ. 4, 81 (1930); Z. ph. Ch. 166 Abt. A. 382 (1933).

Кроме того, можно было предполагать, что муравьиная кислота, как капиллярно-активное вещество, распределяясь между фазами, должна оказать воздействие на состояние поверхности раздела между ними, т. е. выбранная нами система обладает еще одним ценным для нашей цели свойством — изменять состояние поверхности раздела фаз по мере распределения третьего вещества.

Все взятые нами препараты для опытов, фенол, муравьиная кислота, едкий натр, были фирмы „Kahlbaum“. Употреблявшаяся вода была дважды перегнана.

Вследствие трудности взятия точной навески кристаллического фенола мы пользовались его насыщенным водным раствором, причем количество взятого фенола учитывалось, исходя из данных Rothmund'a<sup>1</sup> для насыщенных водных растворов фенола и воды при различных температурах. Насытив водный раствор фенола и расслоив его при определенной температуре ( $20^\circ \pm 0,05^\circ$ ), мы сифонировали фенольный слой, причем, во избежание попадания водного слоя в фенольный симфонионирование производилось через U-образную трубку с крапом и стеклянным выдутым шариком на ее коротком конце; этот шарик при погружении в фенольную фазу разбивался о дно склянки. Приготовленный таким путем фенольный раствор являлся исходным для дальнейших опытов. Исходный водный насыщенный раствор фенола имел плотность  $d = 1,053$  и удельную электропроводность  $K = 1,454 \cdot 10^{-6}$  при  $20^\circ (\pm 0,05)$ .

Вследствие летучести крепкой муравьиной кислоты мы пользовались ее водным раствором в такой концентрации, при которой ее летучесть практически сводилась к нулю. Плотность такого раствора муравьиной кислоты  $d = 1,1269$ , что отвечает содержанию муравьиной кислоты — 52,773% (по данным Richardson'a<sup>2</sup>).

#### 1. Коэффициент распределения муравьиной кислоты в системе вода — фенол

В литературе имеются указания на определение муравьиной кислоты как самой по себе, так и в присутствии других кислот жирного ряда.

Наиболее подходящим в экспериментальном отношении является метод Lieben'a<sup>3</sup> (титрование перманганатом); однако нам этим методом не пришлось воспользоваться, так как одновременно присутствующий фенол, как мы убедились, тоже обесцвечивает перманганат.

Имея в виду, что фенол представляет значительно более слабую кислоту, чем муравьиная, мы думали найти соответствующий индикатор для ацидиметрического определения. Исходя из данных pH, более подходящим оказывался фенолфталеин; однако, возможность воспользоваться фенолфталеином, как индикатором, для нас также отпала, так как оказалось, что фенол тоже титруется NaOH.<sup>4</sup>

Наконец, учитывая тот факт, что муравьиная кислота является хорошим электролитом, а прочие компоненты весьма слабыми, мы решили попытаться определить количество муравьиной кислоты в системе титрованием с помощью электропроводности. Были поставлены предварительные опыты кондуктометрического титрования с заведомо известным точным содержанием муравьиной кислоты и фенола смеси, которое расчислялось по данным Richardson'a<sup>1</sup> и Rothmund'a;<sup>2</sup> на ис. 1 и 2 приведено несколько кривых такого титрования.

Если принять начало пологой части кривой соответствующим концу титрования муравьиной кислоты, а новый изгиб кривой за конец титрования фенола, то результаты получаются довольно хорошие, в особенности, если количество прибавленного фенола не слишком велико.

Табл. 1, в которой приведены для примера два опыта с малой (№ 1) и большой концентрациями (№ 5) фенола, подтверждают сказанное.

<sup>1</sup> Rothmund, Z. ph. Ch. 26, 433 (1898).

<sup>2</sup> Richardson, Amer. Chem. Journ 19, 149.

<sup>3</sup> Lieben, Mon. 14, 746, 219 (1895).

<sup>4</sup> 20 см<sup>3</sup> водного насыщенного при комнатной температуре раствора фенола требуют для полной нейтрализации 0,7 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора NaOH.



По мере увеличения количества фенола в смеси изгиб кривой становится не четким, и следовательно титрование неточным. Титрованию обычно подвергался верхний водный слой; концентрацию муравьиной кислоты в нижнем слое мы определяли по разности, зная общее содержание муравьиной кислоты в смеси. Распре-

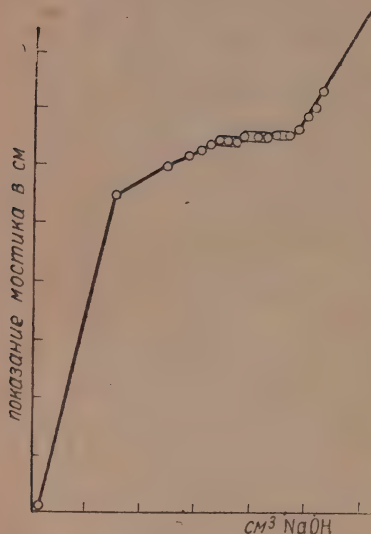


Рис. 1.

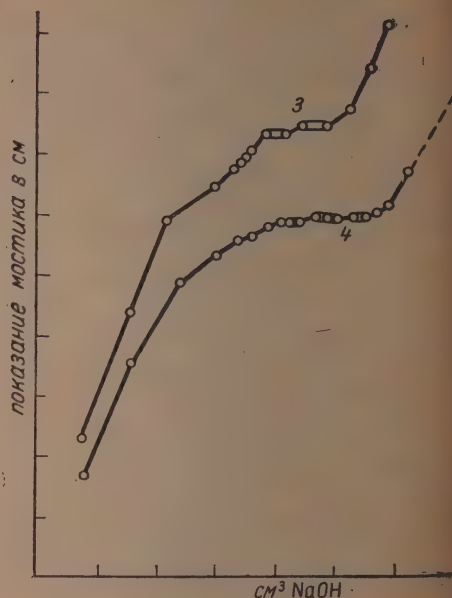


Рис. 2.

деление производилось в стеклянной измерительной трубке, тщательно прокаленной с точностью  $\pm 0,01 \text{ см}^3$  и емкостью в  $53 \text{ см}^3$ ; для опыта по распределению смешивались известные количества трех компонентов с таким расчетом, чтобы получить два слоя. По установлении полного равновесия брались пробы верхнего и нижнего слоев для определения плотности и электропроводности растворов, а в верхнем слое, кроме того, и для определения муравьиной кислоты (кондукто-

ТАБЛИЦА 1

Метод определения концентрации веществ	Нормальность муравьиной кислоты	Количество фенола в смеси г
Оп. 1. Водный раствор муравьиной кислоты с небольшим содержанием фенола		
По навеске . . . . .	2,287	1,520
Титрование с фенолфталеином . . . . .	2,346	—
Кондуктометрическое титрование . . . . .	2,286	1,746
Оп. 5. Водно-фенольный раствор муравьиной кислоты с большим содержанием фенола		
По навеске . . . . .	2,287	13,846
Кондуктометрическое титрование . . . . .	3,039	11,54

метрическое титрование); остальная часть раствора употреблялась для определения поверхностного натяжения на границе с воздухом, а также и на границе жидких фаз (об этом см. ниже).

В табл. 2 мы приводим результаты измерения коэффициента распределения муравьиной кислоты кондуктометрическим способом.

Как показывают табл. 2 и соответствующий ей рис. 3 и 4, коэффициент распределения муравьиной кислоты, по мере изменения ее общей концентрации, имеет значительный, но своеобразный ход: сначала с увеличением ее общей концентрации растет, затем, достигнув максимума, начинает падать.

ТАБЛИЦА 2

№ пп.	Общее содерж. НСООН в г/мол. на л смеси	Концентр. НСООН в верхнем (водном) слое в г/мол. на л	Концентр. НСООН в нижнем (феноль- ном) слое в г/мол. на л	Коэффициент распределения НСООН — отношение кон- центрации в верхнем и ниж- нем слое $K = \frac{C_v}{C_n}$
2	$7,23 \cdot 10^{-1}$	$7,663 \cdot 10^{-1}$	$5,72 \cdot 10^{-1}$	1,340
3	$7,34 \cdot 10^{-1}$	$8,016 \cdot 10^{-1}$	$5,40 \cdot 10^{-1}$	1,484
4	$9,08 \cdot 10^{-1}$	$10,32 \cdot 10^{-1}$	$5,96 \cdot 10^{-1}$	1,732
5	$10,76 \cdot 10^{-1}$	$12,41 \cdot 10^{-1}$	$8,13 \cdot 10^{-1}$	1,526
9	$15,07 \cdot 10^{-1}$	Смешение слоев		

Ранее мы показали, что изменение величины коэффициента распределения не всегда связано с воздействием распределяющегося вещества на взаимную растворимость жидких сред.

Исследование нами системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}(\text{CNS})_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{J}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  дали ясно выраженный ход коэффициента распределения, но тем не менее взаим-

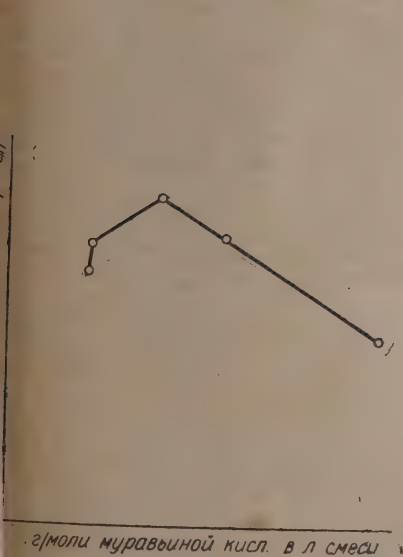
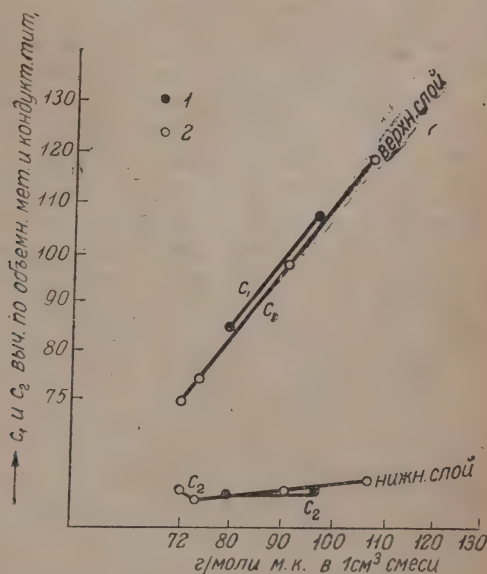


Рис. 3.

Рис. 4. ● — данные объемн. метода.  
○ — данные кондуктометр. титр.

растворимость эфира и воды оставалась в обеих системах величиной постоянной. В данном случае так как муравьиная кислота, будучи введена в раствор в точном количестве, заставляет воду и фенол смешиваться между собой при данной температуре, то с качественной стороны не могло быть сомнения в том, по мере роста ее общей концентрации должны были изменяться и парциальные концентрации фенола и воды в сопряженных слоях.

## 2. Воздействие муравьиной кислоты на взаимную растворимость воды и фенола

Для количественного подсчета г/молей этих компонентов, содержащихся в каждом слое порознь, мы обратились к объемному методу, впервые примененно И. А. Каблуковым и В. И. Нестеровой для исследования равновесия двух компонентных систем вода — эфир, вода — амиловый алкоголь.<sup>1</sup>

Сущность этого метода заключается в том, что взбалтываются по очереди две аналогичных жидких смеси, причем количества жидкостей должны браться обязательно не в равных отношениях.

Из этих двух измерений получается следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} V_1x + V_2y &= W_1; \\ V_1'x + V_2'y &= W_2; \\ y &= \frac{W_2V_1 - V_1'W_1}{V_2'V_1 - V_1'V_2}, & x &= \frac{V_2W_2 - V_2'W_1}{V_1'V_2 - V_1V_2'} \end{aligned}$$

дающая возможность определить концентрацию веществ в сопряженных слоях,  $V_1, V_1'$  — объемы верхних слоев двух смежных опытов;  $V_2, V_2'$  — объемы нижних слоев двух смежных опытов;  $x, y$  — концентрация вещества в сопряженных слоях в смежных опытах;  $W_1, W_2$  — количество взятого вещества в каждом опыте.

В случае двухкомпонентной системы, как показали И. А. Каблуков и В. И. Нестерова, применимость объемного метода для определения концентраций компонентов в обеих жидких фазах не вызывает возражений, так как при определенных температуре и давлении система эта инвариантна, концентрации  $x$  и  $y$  того или иного компонента не зависят от объема жидких фаз и даже, несмотря на малую точность метода, как показывает простой арифметический расчет, выгодно брать пары опытов с возможно более отличающимися объемами жидких слоев.<sup>2</sup>

Иначе обстоит дело с двухфазными системами из трех компонентов, в которых появляется новая степень свободы, и где лишь прямой опыт может указать границы применимости объемного метода. Как мы показали, для веществ, распределяющихся между водой и эфиром, когда взаимная растворимость жидкостей не претерпевает изменений, можно комбинировать пары опытов, руководствуясь вышеприведенным правилом. Для системы вода — муравьиная кислота — фенол этого невозможно было делать, поскольку наличие достаточной концентрации муравьиной кислоты способно превратить эту систему даже в однофазную. Поэтому мы попытались определять содержание веществ в сопряженных слоях объемным методом, комбинируя пары опытов с возможно более близкой по составу реакционной смеси, где в первом приближении можно было считать концентрации веществ не меняющимися от опыта к опыту, хотя указанное обстоятельство, конечно, снижало точность наших определений.

Независимый от объемного метода кондуктометрический способ определения концентрации муравьиной кислоты в сопряженных слоях давал возможность проверить применимость метода Каблукова к исследованию равновесия в данной системе.

Табл. 3 и в особенности соответствующий ей рис. 4 показывают, что кривые концентраций муравьиной кислоты в верхнем и нижнем слоях, определенных этими двумя независимыми методами, вполне налагаются друг на друга.

В равной мере и коэффициенты распределения муравьиной кислоты между сопряженными слоями, вычисленные на основании данных объемного метода, дают тот же ход, что и коэффициенты, полученные кондуктометрически. Табл. 4 дает сводку тех и других.

Такое хорошее совпадение результатов, полученных двумя независимыми методами, вряд ли можно объяснить случайностью. Поэтому для определения

<sup>1</sup> J. Amer. Chem. Soc. 47, 1553 (1925); см. также Hill, J. Amer. Chem. Soc., 45, 1557 (1923).

<sup>2</sup> И. А. Каблуков и В. И. Нестерова, 1-е изд.



концентрации воды в сопряженных слоях мы обратились именно к объемному методу; что же касается концентрации фенола в жидких фазах, то ее мы находили

ТАБЛИЦА 3

По данным объемного метода			По методу кондуктометрического титрования		
№ опыта	Верхний слой (C <sub>1</sub> )	Нижний слой (C <sub>2</sub> )	№ опыта	Верхний слой (C <sub>1</sub> )	Нижний слой (C <sub>2</sub> )
2-4	$8,997 \cdot 10^{-1}$	$5,846 \cdot 10^{-1}$	2	$7,663 \cdot 10^{-1}$	$5,72 \cdot 10^{-1}$
4-5	$1,137 \cdot 10^{-1}$	$7,046 \cdot 10^{-1}$	3	$8,016 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$
			4	$1,032 \cdot 10^{-1}$	$5,96 \cdot 10^{-1}$
			5	$12,41 \cdot 10^{-1}$	$8,13 \cdot 10^{-1}$

разности, зная плотности (определенные пикнометром) для обоих слоев, содержание в них воды (объемным методом) и муравьиной кислоты (кондуктометрическим). Табл. 5 содержит результаты подобных вычислений. Рис. 5, графически передаю-

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Общее содержание муравьиной кислоты в смеси на л в г/мол.	Коэффициент распределения муравьиной кислоты	
		Кондуктометрическим титрованием	Объемным методом
2	$7,23 \cdot 10^{-1}$	1,340	—
3	$7,34 \cdot 10^{-1}$	1,484	—
2-4	—	—	1,539
4	$9,08 \cdot 10^{-1}$	1,732	—
4-5	—	—	1,613
5	$10,75 \cdot 10^{-1}$	1,526	—

Табл. 5, показывает, с какой стремительностью падает содержание воды в верхнем слое и нарастает в нижнем количестве воды по мере увеличения общего содержания муравьиной кислоты в смеси.

ТАБЛИЦА 5

№ п.	Верхний слой			Нижний слой		
	г/моли воды на л смеси	г/моли мурав. кисл. в л слоя	г/моли фенола в л слоя	г/моли воды в л слоя	г/моли кислоты в л слоя	г/моли фенола в л слоя
-4	46,63	$8,997 \cdot 10^{-1}$	1,74	—	$5,846 \cdot 10^{-1}$	—
-5	44,51	$11,37 \cdot 10^{-1}$	2,2	1,068	$7,046 \cdot 10^{-1}$	9,833
-8	29,04	—	—	17,5	—	—
-8	24,02	—	—	20,78	—	—
-8	23,41	—	—	21,59	—	—

Табл. 6 содержит коэффициенты распределения для воды, муравьиной кислоты и фенола, вычисленные по данным той же табл. 5.

Как видно из табл. 6, коэффициент распределения воды между сопряженными фазами не дает прямолинейного хода по мере возрастания концентрации муравьиной

кислоты в системе, а показывает стремительное падение, асимптотически приближаясь к единице в точке смешения слоев; этот опыт подтверждает применимость метода Каблукова, так как по сути явления в критической точке коэффициенты

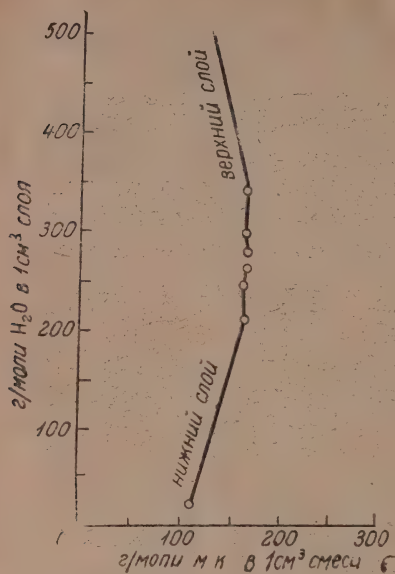


Рис. 5.

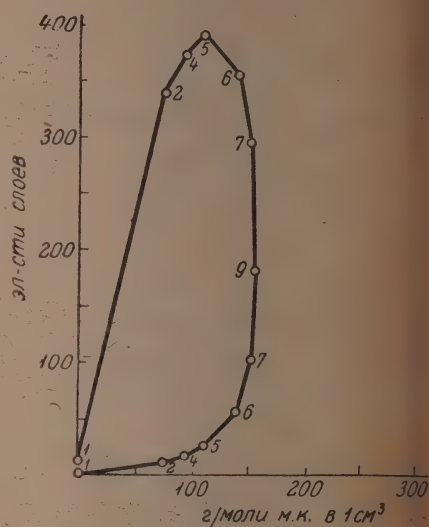


Рис. 6.

распределения всех компонентов системы должны сделаться равными единице. Табл. 6 показывает также, как несимметрично ведут себя три компонента нашей системы в смысле распределения между жидкими фазами.

ТАБЛИЦА 6

№ опыта	г/моли мурав. кислоты в л смеси	Коэф. рас-пред. воды ( $K = \frac{c_1}{c_{II}}$ ) <sup>1</sup>	Коэф. рас-пред. мурав. кислоты ( $K = \frac{c_1}{c_2}$ ) <sup>1</sup>	Коэф. рас-пред. деле-ния фенола ( $K = \frac{c_1}{c_2}$ ) <sup>1</sup>
2-4	$8,154 \cdot 10^{-1}$	—	1,599	—
4-5	$9,92 \cdot 10^{-1}$	41,366	1,613	0,2237
7-8	$14,886 \cdot 10^{-1}$	1,6588	—	—
7-8	$14,947 \cdot 10^{-1}$	1,199	—	—
8-8	$15,044 \cdot 10^{-1}$	1,0856	—	—

### 3. Ход электропроводности сопряженных слоев системы с общим изменением концентрации муравьиной кислоты

Измерение электропроводности не представляло в данном случае каких-либо трудностей: с помощью мостика Уитстона обычным путем можно было измерить электропроводность водного и фенольного слоя даже в отсутствии муравьиной кислоты. Следующая табл. 7 дает сводку наших опытов по определению электропроводности сопряженных слоев, начиная от концентрации муравьиной кислоты,

<sup>1</sup>  $c_1$  — концентрация вещества в верхнем слое.

$c_2$  — " " " " " нижнем " " " " "

равной нулю, до точки смешения. Для сравнения приведены также данные по определению соответствующих величин удельной электропроводности водных растворов муравьиной кислоты самой по себе в отсутствии фенола.

Табл. 7 и соответствующий ей рис. 6 показывают, что тогда как удельная электропроводность нижнего слоя по мере увеличения общего содержания муравьиной кислоты в смеси неизменно возрастает вплоть до точки смешения слоев, удельная электропроводность верхнего слоя (при содержании муравьиной кислоты в смеси  $0,76 \cdot 10^{-1}$  г/молей в л смеси дает явный максимум. Интересно, что и водные

ТАБЛИЦА 7

№ опыта	Количество г/мол. муравьиной кислоты в л смеси	Удельная электропроводность (в обратных омах)		
		В нижнем (фенольном) слое	В верхнем (водном) слое	Муравьиная кислота в отсутствии фенола
1	0	$1,454 \cdot 10^{-6}$	$1,933 \cdot 10^{-4}$	—
2	$7,23 \cdot 10^{-1}$	$1,012 \cdot 10^{-4}$	$33,65 \cdot 10^{-4}$	$36,90 \cdot 10^{-4}$
3	$7,34 \cdot 10^{-1}$	$1,154 \cdot 10^{-4}$	$35,03 \cdot 10^{-4}$	—
4	$9,10 \cdot 10^{-1}$	$1,650 \cdot 10^{-4}$	$36,82 \cdot 10^{-4}$	$40,96 \cdot 10^{-4}$
5	$10,76 \cdot 10^{-1}$	$2,614 \cdot 10^{-4}$	$38,55 \cdot 10^{-4}$ (max)	$44,62 \cdot 10^{-4}$
6	$13,85 \cdot 10^{-1}$	$5,726 \cdot 10^{-4}$	$35,04 \cdot 10^{-4}$	$53,66 \cdot 10^{-4}$ (max)
7	$14,82 \cdot 10^{-1}$	$10,0 \cdot 10^{-4}$	$29,31 \cdot 10^{-4}$	$51,80 \cdot 10^{-4}$
8	$14,95 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
9 <sup>1</sup>	$15,07 \cdot 10^{-1}$	$18,06 \cdot 10^{-4}$	$18,06 \cdot 10^{-4}$	$51,57 \cdot 10^{-4}$

растворы самой муравьиной кислоты (в отсутствии фенола) дают максимум удельной электропроводности, но только при концентрации  $13,85 \cdot 10^{-1}$  г/молей на л; однако, если вспомнить (табл. 2 и 3), что при общем содержании муравьиной кислоты в смеси  $10,76 \cdot 10^{-1}$  концентрация ее в верхнем слое  $12,41 \cdot 10^{-1}$ , то пределах точности измерений (количества наших опытов) легко притти к заключению, что максимум удельной электропроводности дают растворы НСООН одной и той же концентрации вне зависимости от присутствия фенола. При этом однако абсолютная величина максимальной электропроводности в присутствии фенола значительно меньше ( $38,55 \cdot 10^{-4}$ ), чем в его отсутствии ( $53,96 \cdot 10^{-4}$ ). Наконец, если обратить внимание на то, что максимум коэффициента распределения муравьиной кислоты лежит при ее общем содержании в смеси  $9,08 \cdot 10^{-1} - 10,76 \cdot 10^{-1}$  (табл. 2), то очевидно, что положение максимума этого коэффициента по общей концентрации НСООН в пределах ошибок опыта совпадает с положением максимума ее удельной электропроводности в верхнем из сопряженных слоев.

Сравнительно небольшая величина удельной электропроводности, в особенности фенольно-водных растворах муравьиной кислоты, давала нам некоторое право не считывать в первом приближении взаимодействия между ионами и произвести расчеты электрохимического равновесия, опираясь на закон действующих масс в его классической форме. Приняв также в первом приближении подвижности ионов муравьиной кислоты в фенольно-водных растворах равными таковым для растворов муравьиной кислоты в чистой воде и независимыми от концентрации НСООН, мы попытались вычислить степень диссоциации и константы диссоциации муравьиной кислоты в воде и в наших сопряженных водно-фенольных растворах.

Следующая табл. 8 содержит результаты этих подсчетов.

Рис. 7 передает ход степени диссоциации муравьиной кислоты в сопряженных слоях по мере роста ее общей концентрации, рис. 8 — изменение ее удельной

<sup>1</sup> Точка смешения слоев.



электропроводности и степени диссоциации в отсутствии фенола (то же в зависимости от роста ее общей концентрации в смеси). Зная общую концентрацию му-

ТАБЛИЦА 8

№ опыта	Водный раствор муравьиной кислоты		Система: вода—муравьиная кислота — фенол			
	степень диссоциации ( $\alpha$ )	константа диссоциации ( $K$ )	Верхний слой		Нижний слой	
			степень диссоциации ( $\alpha$ )	константа диссоциации ( $K$ )	степень диссоциации ( $\alpha$ )	константа диссоциации ( $K$ )
2	$1,761 \cdot 10^{-2}$	$3,582 \cdot 10^{-4}$	$1,203 \cdot 10^{-2}$	$1,205 \cdot 10^{-6}$	$5,276 \cdot 10^{-4}$	$7,77 \cdot 10^{-9}$
4	$1,236 \cdot 10^{-2}$	$5,798 \cdot 10^{-4}$	$0,977 \cdot 10^{-2}$	$1,102 \cdot 10^{-6}$	$7,585 \cdot 10^{-4}$	$13,96 \cdot 10^{-9}$
5	$1,113 \cdot 10^{-2}$	$2,859 \cdot 10^{-4}$	$0,852 \cdot 10^{-2}$	$1,175 \cdot 10^{-6}$	$8,81 \cdot 10^{-4}$	$16,33 \cdot 10^{-9}$
6	$1,064 \cdot 10^{-2}$	$3,134 \cdot 10^{-4}$				
7	$0,9576 \cdot 10^{-2}$	$2,032 \cdot 10^{-4}$				
9	$0,9976 \cdot 10^{-2}$	$3,144 \cdot 10^{-4}$				

равьиной кислоты в каждом из сопряженных слоев и степень ее диссоциации, можно было вычислить концентрацию ее недиссоциированных молекул, а отсюда и коэффициент их распределения (по Nernst'y)

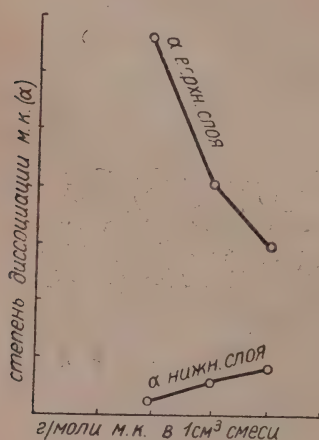


Рис. 7.

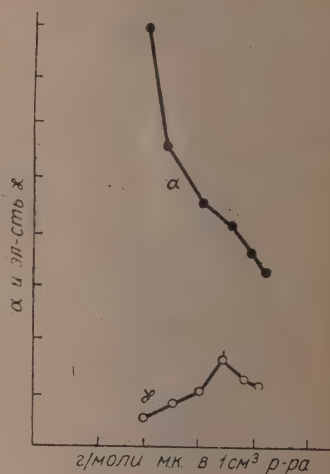


Рис. 8.

#### 4. Изменения поверхностного натяжения по мере увеличения общей концентрации муравьиной кислоты

Измерение поверхностного натяжения как на границе жидкость — воздух, так и на границе жидкость — жидкость, производилось по методу наибольшего давления пузырьков или капель.

Прежде всего следует указать, что изменение поверхностного натяжения сопряженных слоев на границе с воздухом дало совершенно неожиданные результаты. Оно все время остается практически постоянным не только у сопряженных слоев данного опыта, но и у различных по составу реакционной смеси опытов, вплоть до критической точки. При этом величина его та же, что и для двухфазной системы вода—фенол.

Как видно из табл. 10, муравьиная кислота не влияет на поверхностное натяжение на границе с воздухом в системе фенол—вода—муравьиная кислота, несмотря на то, что сама она снижает поверхностное натяжение воды в разбавленных водных

ТАБЛИЦА 9

№ оп.	Недиссоциирован. мол. в верхнем слое	Недиссоциирован. мол. в нижнем слое	$K = C_1/C_2$	Среднее значение $K$
2	$7,57 \cdot 10^{-1}$	$5,717 \cdot 10^{-1}$	1,324	} 1,492
3	$7,920 \cdot 10^{-1}$	$5,397 \cdot 10^{-1}$	1,401	
4	$1,022 \cdot 10^{-1}$	$5,955 \cdot 10^{-1}$	1,716	
5	$1,2395 \cdot 10^{-1}$	$8,123 \cdot 10^{-1}$	1,527	

створах на границе с воздухом до  $\sim 53 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$  при  $20^\circ$ . Это постоянство поверхностного натяжения на границе с воздухом для сопряженных растворов нашей системы, при различных концентрациях муравьиной кислоты, является особенностью

ТАБЛИЦА 10

Поверхностное натяжение сопряженных слоев на границе с воздухом (в  $\text{эрг}/\text{см}^2$ )

№ опыта	Колич. мурав. кислоты в л	Верхний слой	Нижний слой
1	0,0	40,93	40,93
2	$7,23 \cdot 10^{-1}$	40,93	40,93
4	$9,08 \cdot 10^{-1}$	40,26	40,26
5	$10,76 \cdot 10^{-1}$	40,95	40,95
6	$13,85 \cdot 10^{-1}$	40,93	40,93
7	$14,82 \cdot 10^{-1}$	40,26	40,26
9	$15,67 \cdot 10^{-1}$	41,07	41,07

ной системы, так как нами измеренные поверхностные натяжения на границе с воздухом в других системах (бензол—вода и эфир—вода) дают различные величины для сопряженных растворов (табл. 11). К подобным же заключениям пришел

ТАБЛИЦА 11

№	Система	Поверхностное натяжение на границе с воздухом
1	Бензол, насыщенный водой	$\sim 29,1 \text{ эрг}/\text{см}^2$
2	Вода, насыщенная бензолом	$\sim 72,75$ "
3	Эфир, насыщенный водой	$\sim 17,0$ "
4	Вода, насыщенная эфиром	$\sim 37,83$ "

В. К. Семенченко<sup>1</sup> относительно систем вода — амиловый алкоголь — NaBr и вода — этиленгликоль — NaBr. Это явление В. К. Семенченко приписывает бурым свойствам органических растворителей в подобных системах; в нашем случае эту роль следует приписать фенолу.

Но что в исследованной нами системе оказалось особенно интересным, — это од поверхностного натяжения на границе сопряженных жидких фаз. Обычно, как

<sup>1</sup> В. К. Семенченко и Е. А. Давидовская, Ж. Ф. Х. 6, 37 (1935).

это было, например, показано Д. Н. Тарасенковым и Е. Н. Положинцевой<sup>2</sup> для системы толуол — спирт — вода при 40°, поверхностное натяжение на границе с воздухом в обоих сопряженных слоях стремится выравняться, а на границе жидких фаз сделаться равным нулю при приближении к точке смешения.

ТАБЛИЦА 12

№ опыта	г/моли муравьиной кислоты в 1 л смеси	Плотности		Поверхностное натяжение на границе жидкость — жидкость ( $\sigma_{12}$ в $\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$ , $t^0 = 20^\circ$ )
		верхн. слой	нижн. слой	
1	0,0	—	—	1,20
2	$7,229 \cdot 10^{-1}$	1,0161	1,0500	2,494
3	$7,341 \cdot 10^{-1}$	—	—	2,8275
4	$9,08 \cdot 10^{-1}$	1,0190	1,0506	3,112
5	$10,764 \cdot 10^{-1}$	1,0227	1,0408	3,306
5 <sub>1</sub>	—	—	—	3,7117
6	$13,853 \cdot 10^{-1}$	1,0309	1,0479	3,98
7	$14,819 \cdot 10^{-1}$	1,0358	—	4,204
Точка смешения слоев				
8	$15,067 \cdot 10^{-1}$	1,0415	1,0415	0,0

В нашем же случае, как показывают табл. 12 и соответствующий ей рис. 9, он, сначала снизившись, по сравнению с поверхностным натяжением на границе вода — фенол, затем возрастает до самой критической точки, несмотря на то, что объемные



Рис. 9.

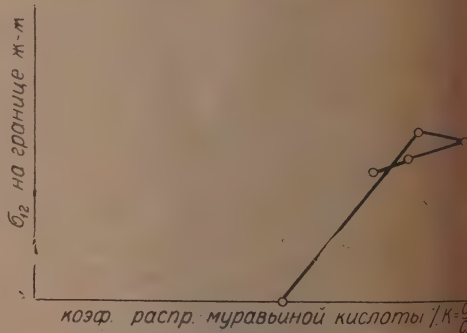


Рис. 10.

концентрации всех веществ в сопряженных слоях и плотности жидких фаз стремятся выравняться.

### 5. Заключение

Рост поверхностного натяжения на границе жидких фаз не стоит в какой-либо простой зависимости от хода коэффициента распределения муравьиной кислоты.

Рис. 10 показывает, насколько сложна зависимость абсолютной величины натяжения от коэффициента распределения муравьиной кислоты между слоями.

Иначе дело обстоит с фенолом. Мы уже отмечали выше, что присутствие фенола в смеси воды и муравьиной кислоты делает поверхностное натяжение на границе с воздухом равным 40,93 дин и независимым от концентрации муравьиной кислоты и воды в слоях; также выше отмечено, что по мере увеличения ее concentra-

<sup>1</sup> Д. Н. Тарасенков и Е. Н. Положинцева, Ж. О. Х. 2, 84 (1932).



ии растут как коэффициент распределения фенола (от 0,2 до 1), так и поверхностное натяжение на границе жидких фаз. Такой параллелизм в поведении фенола и в изменении поверхностного натяжения на границе фаз невольно наводит на мысль, что наблюдаемые закономерности в изменении поверхностного натяжения обусловлены именно фенолом. На границе с воздухом, где разность полярностей соприкасающихся сред особенно резко выражена, поверхностное натяжение остается практически неизменным вне зависимости от объемной концентрации муравьиной кислоты и воды в сопряженных слоях и равным таковому для двухфазной системы из воды и фенола. Можно думать, что указанное обстоятельство объясняется тем, что почти вся поверхность на границе соприкосновения с воздухом занята молекулами наиболее капиллярно активного из трех компонентов — фенолом, и процессы в объемах фаз не в силах изменить строения поверхности слоев на границе с воздухом; фенольный слой, как буфер, отделяет систему от внешнего мира. И соответственно этому вследствие незначительной концентрации фенола в воздухе при  $t^\circ = 20^\circ$  коэффициент распределения фенола между жидкой фазой и воздухом остается постоянным (равным бесконечности).

Иначе дело обстоит на жидкой границе соприкосновения водно-фенольных растворов, диэлектрические свойства которых не столь различны между собой.

Здесь у жидких фаз происходит как бы борьба за поверхность, куда выталкиваются молекулы наиболее капиллярно активного вещества — фенола.

Действительно, мы наблюдаем особенно большое снижение поверхностного натяжения в условиях резкого отличия диэлектрических свойств растворов, когда главная масса фенола сосредоточена в нижнем, а главная масса воды — в верхнем слое. В дальнейшем, по мере увеличения общей концентрации муравьиной кислоты, фенол все более и более равномерно распределяется между обеими фазами (коэффициент его распределения растет, приближаясь к единице), компенсирующее друг друга воздействие его объемных концентраций приводит к уменьшению концентрации фенола на поверхности раздела фаз, а стало быть и к росту поверхностного натяжения, что мы и наблюдаем. Однако такой рост не может происходить беспрестанно: когда при приближении к точке смешения объемные концентрации каждого из трех компонентов становятся почти одинаковыми в том и другом слое, диэлектрические свойства жидких сред выравниваются, и поверхностное натяжение резко падает до нуля. Повидимому, также именно в связи с изменением различия в диэлектрических свойствах обоих слоев, по мере роста общего содержания муравьиной кислоты, стоит и своеобразный ход коэффициента ее распределения.

Если за меру отличия в диэлектрических свойствах растворов принять в первом приближении разность в их электрической проводимости, то на основании данных табл. 7 можно произвести расчеты, помещенные в табл. 13.

ТАБЛИЦА 13

№ опыта	Колич. муравьиной кислоты в л смеси	Разность удельной электропроводности сопряженных слоев в обратных омах	Коэфф. распределения муравьиной кислоты	Коэфф. распределения недиссоциированных молекул муравьиной кислоты
1	0,00	$1,92 \cdot 10^{-4}$	—	—
2	$7,23 \cdot 10^{-1}$	$32,64 \cdot 10^{-4}$	1,340	1,324
3	$7,34 \cdot 10^{-1}$	$33,38 \cdot 10^{-4}$	1,484	1,401
4	$9,08 \cdot 10^{-1}$	$35,17 \cdot 10^{-4}$	1,732	1,716
5	$10,76 \cdot 10^{-1}$	$35,98 \cdot 10^{-4}$	1,526	1,527
6	$13,85 \cdot 10^{-1}$	$29,31 \cdot 10^{-4}$	—	—
7	$14,82 \cdot 10^{-1}$	$19,01 \cdot 10^{-8}$	—	—
9	$15,07 \cdot 10^{-1}$	0,00	1,00	1,00

Как видно из табл. 13 и соответствующего ей рисунка 11, параллелизм между ходом коэффициента распределения муравьиной кислоты и изменением разности в удельной электропроводности сопряженных слоев получается довольно хороший. От более углубленной интерпретации наблюдаемых нами закономерностей мы воздерживаемся впредь до накопления дальнейшего экспериментального материала, который надеемся получить при исследовании равновесия и поверхностных явлений в других системах, подобных здесь описанной, чем в настоящее время и заняты

### Выводы

1. При достаточном количестве введенной в смесь муравьиной кислоты вода и фенол смешиваются при комнатной температуре.

2. Были испытаны различные способы определения концентрации муравьиной кислоты в присутствии фенола и воды, причем наиболее пригодным оказался метод кондуктометрического титрования при условии не слишком больших количеств введенного в смесь фенола.

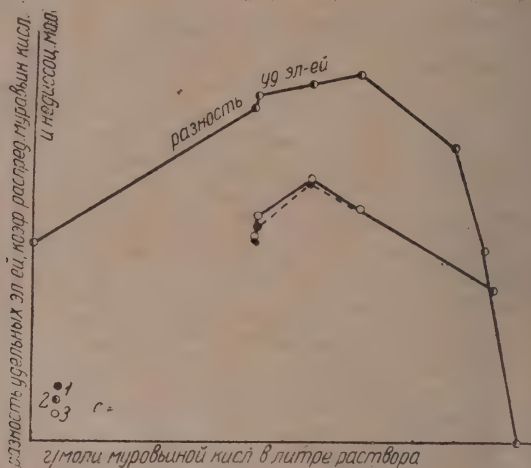


Рис. 11.

3. Определенный указанным способом коэффициент распределения муравьиной кислоты между фенолом и водой показывает своеобразный ход при возрастании общего содержания муравьиной кислоты в смеси: сначала этот коэффициент распределения растет, затем, достигнув величины 1,732 (при концентрации муравьиной кислоты в смеси  $10,76 \cdot 10^{-1}$  г-молей на л) падает до точки смешения.

4. Совпадение результатов определения муравьиной кислоты в сопряженных слоях кондуктометрическим методом и объемным методом Каблук ова показывает, что можно применять последний и к изучению равновесия в двухфазных системах из трех компонентов.

5. Объемным методом был изучен ход изменения концентрации воды в верхнем и нижнем слоях, причем оказалось, что вблизи критической точки концентрации эти резко стремятся выравниваться, а коэффициент распределения воды между сопряженными слоями стремительно падает, асимптотически приближаясь к единице.

6. Удельная электропроводность нижнего (фенольного) слоя неизменно возрастает (при увеличении общей концентрации муравьиной кислоты) вплоть до критической точки; удельная электропроводность верхнего (водного) слоя сначала резко возрастает, затем падает, причем положение максимума наблюдается при той же парциальной концентрации муравьиной кислоты, что и в ее водных растворах в отсутствие фенола; положение этого максимума также почти совпадает с положением максимума коэффициента распределения муравьиной кислоты  $\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$ .

7. Вычисленные по закону разведения Оствальда константы диссоциации муравьиной кислоты для нижнего фенольного слоя дают определенный ход в сторону нарастания при приближении к критической точке; константы диссоциации для водных растворов муравьиной кислоты и для верхнего водно-фенольного слоя остаются постоянными. Все три константы по величине приблизительно в 100 раз отличаются друг от друга.

8. Вычисленный на основании данных электропроводности коэффициент распределения нелиссосиированных молекул муравьиной кислоты дает тот же ход в зависимости от ее общей концентрации, что и коэффициент распределения всей муравьиной кислоты.

9. Поверхностные натяжения сопряженных слоев на границе с воздухом равны между собой и не зависят от общей концентрации муравьиной кислоты, оставаясь практически равными поверхностному натяжению двухкомпонентной системы из воды и фенола.

10. Величина поверхностного натяжения на границе жидких фаз с увеличением общей концентрации муравьиной кислоты в системе растет почти прямолинейно до критической точки; этот рост параллелен росту коэффициента распределения фенола, почти пропорционален общей концентрации муравьиной кислоты и не стоит в какой-либо простой зависимости от коэффициентов распределения и парциальных концентраций муравьиной кислоты и воды.

11. Авторы пытаются дать объяснение как постоянства поверхностного натяжения сопряженных слоев на границе с воздухом, так и его изменения на границе жидких фаз при приближении к критической точке, а также и хода коэффициентов распределения муравьиной кислоты по мере роста ее общей концентрации, исходя из представления о различии в диэлектрических свойствах соответствующих фаз.

Поступило в редакцию

14 октября 1934 г.



## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЖЕЛАТИНЫ С СОЛЯМИ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И ХРОМА

С. И. Соколов и Р. А. Дулицкая

Центральный Научно-исследовательский институт кожевенной промышленности. Москва.

Вопрос о связывании солей протеинами уже давно является предметом многочисленных исследований. В более ранних работах (Паули, Бехгольд<sup>1</sup>) исследование велось методами аналитической химии путем изучения нерастворимых осадков протеинов с солями тяжелых металлов. Общий вывод из этих работ таков: соли тяжелых металлов образуют с неочищенными белками, в зависимости от концентрации, две зоны выпадения осадков, отделенных друг от друга большим интервалом концентраций, где осаждение не происходит („неравномерные ряды“ Бехгольда). Г. Бехгольд, а позднее и В. Паули предположили, что нижняя зона выпадения осадков связана с присутствием в растворе гидроокиси металла в результате гидролиза соли. Вторая же зона осаждения объясняется высаливанием белка в присутствии большой концентрации электролита.

В дальнейшем В. Паули и его школой были разработаны способы изучения связывания электролитов в растворе методами, главным образом, потенциометрии и кондуктометрии. Так, В. Паули и Ж. Матула<sup>2</sup> показали методами потенциометрии связывание  $\text{AgNO}_3$  различными белками. Е. Гойгнер и Во. Паули<sup>3</sup> далее подтвердили и расширили эти данные кондуктометрическими и потенциометрическими измерениями в аналогичных системах.

Паули и М. Шён<sup>4</sup> применили эти же методы для определения связывания солей тяжелых металлов, как например  $\text{ZnCl}_2$ .

Для случаев связывания солей, не поддающихся прямому электрометрическому измерению, Ж. Нортроп и М. Куниц<sup>5</sup> использовали метод измерения мембранного потенциала в комбинации с аналитическим определением ионов по обе стороны мембраны на основе доннановского распределения ионов. Этим путем авторы определили связывание  $\text{Cu}$ -,  $\text{Al}$ - и  $\text{La}$ -ионов желатиной и пришли к выводу, что  $\text{Cu}$ -ионы связываются теми же группами, что и  $\text{H}$ -ионы. Так, при дезаминировании связывание обоих ионов уменьшается с  $0,90 \cdot 10^{-3}$  моля до  $0,44 \cdot 10^{-3}$  моля, вследствие уменьшения числа свободных  $\text{NH}_2$ -групп.  $\text{La}$  и  $\text{Al}$  связываются в меньших количествах около  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моля на 2 белка или 150 м-экв. на 100 г, причем эта величина не меняется при дезаминировании желатины.

Во. Паули и Л. Флекер (l. c.) по изменению вязкости определили связывание  $\text{FeCl}_3$  альбумином. При достижении максимума связывания вязкость делается максимальной, а затем падает. Параллельно вязкости идет изменение устойчивости к коагуляции алкоголем и заряда белка. Изменение электропроводности также достигает максимума при максимальном связывании, затем несколько падает и делается постоянной величиной.

Г. Бехгольд<sup>6</sup> с сотрудниками применил для изучения взаимодействия альбумина с солями тяжелых металлов метод ультрафильтрации.

Они проводили: 1) ультрафильтрацию изоэлектрического яичного альбумина в смеси с солями  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  с последующей про-

войкой на ультрафильтре до исчезновения реакции на ион соли; 2) дифференциальную ультрафильтрацию: от смеси белок + электролит отфильтровывается небольшое количество интермицеллярной жидкости, так, чтобы не произошло нарушения равновесия. Этим методом исследовались соли  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , по первому методу Шорн получил постоянные эквивалентные отношения для солей  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ , 5100—5200 г альбумина на 1 г/эквивалент соли. Для  $\text{FeCl}_3$  получается очень большое число для связывания, 1 г/эквивалент соли на 890 г белка. Исследования второму методу показали, что для  $\text{FeCl}_3$  максимум связывания равен 85 м.-экв. 100 г белка или эквивалент белка = 1180 г. То же число получено было и для  $\text{NO}_3$ , причем в избытке  $\text{FeCl}_3$  оба иона связываются в эквивалентных количествах, и меньших концентрациях  $\text{Fe}^{+++}$  связывается больше, чем  $\text{Cl}^-$ . Аналогичные данные получены Кубелько<sup>7</sup> для связывания  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3$  на коллагене.

На основании всего этого материала можно было сделать некоторые выводы о характере образующихся здесь соединений: имеем ли мы здесь соединение химического или адсорбционного характера. До настоящего времени большинство авторов (Паули, Бехгольд, Зеренсен) придерживались химической теории, в особенности для солей тяжелых металлов. Г. Фрейдлих<sup>8</sup> считает, что для солей щелочных и щелочно-земельных металлов нельзя говорить о подлинно химическом связывании; что касается солей многовалентных и тяжелых металлов, то здесь химическое связывание уже превалирует. Эти взгляды нашли свое подтверждение в работах Пфейфера<sup>9</sup>, который показал образование настоящих комплексов при взаимодействии аминокислот с солями тяжелых металлов. В. Паули (l. c.), а также Бехгольд (l. c.) предполагают в случае реакции белков с солями тяжелых металлов образование комплексов [протеин  $\text{AgNO}_3$ ] $\text{Ag}^+$  или [протеин  $\text{FeCl}_3$ ] $\text{Fe}^{+++}$  и малых концентрациях в случае гидролиза получают комплексы [протеин  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  у  $\text{FeCl}_3$ ] $\frac{n}{3n} \text{Fe}^{+++}$ . Комплексы эти частично растворимы в воде, гидролизуются, и в растворе мы имеем, повидимому, ряд соединений различной степени стойкости, как это показали работы Г. Шорна и Е. Геймана и Ф. Оппенгеймера с ультрафильтрацией.

#### Часть экспериментальная

Мы в нашей работе исследовали взаимодействие желатины с солями  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CrCl}_3$  методами кондуктометрии, потенциометрии, измерения вязкости и катафоретической скорости.

В работе применялась желатина „Золотая марка“, полученная от фирмы „Сальбаум“, зольность 2,4%, влажность 15%. Желатина очищалась от электролитов по методу Леба. Получался 8% гель с содержанием золы 0,03—0,04%, который и служил исходным материалом для приготовления исследуемых золей путем сплавления и соответствующего разбавления.

Соли  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CrCl}_3$  брались в виде следующих препаратов:  $\text{FeCl}_3$ —кристаллическая желтая соль (получена от Института чистых реактивов);  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —шароватая модификация, полученная по методу Бьерума<sup>10</sup>;  $\text{AlCl}_3$  очищался от примесей по тому же методу, только в отличие от  $\text{CrCl}_3$  соль промывалась под конец ирригом, вместо ацетона.

Электропроводность измерялась обычным способом по Кольраушу в сосудах Оствальда с электродами, покрытыми платиновой чернью в термостате при  $25^\circ \pm 0,05^\circ$ . Определение pH проводилось методом стеклянного электрода по схеме, описанной в работе С. Соколова и А. Пасынского<sup>11</sup>. Вязкость определялась в вискозиметре Оствальда при  $40^\circ \pm 0,05^\circ$ . Время вытекания воды—48 сек.

Катафоретическая скорость определялась по методу подвижной границы в приборе, описанном в работе А. Рабиновича и Е. Фодиман<sup>12</sup>. В качестве „боковой жидкости“ применялись смеси  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$ , pH и электропроводность которых вносились таковым исследуемого золя. Растворы готовились следующим путем:



1 часть золя желатины смешивалась с таким же объемом раствора соли, параллельно такой же объем воды смешивался с этим же объемом соли.

При выборе методики исследования мы исходили из следующих соображений при реакции протеина с солью: часть ионов соли инактивируется, что должно сказаться на изменении общей электропроводности раствора. Изменение электропроводности с внесением поправки на пространственное и электростатическое влияние части протеина на подвижность ионов (по Гойгнеру и Паули), как показал Паули, может являться, таким образом, мерой связывания соли. Однако, в данном случае в растворе, кроме ионов  $\text{Me}^{+++}$  и  $\text{Cl}^-$ , в результате гидролиза имеются и  $\text{H}^+$ , последние также связываются протеином, причем, как показали Нортроп и Кунниц,  $\text{Al}^{+++}$  и вероятно  $\text{Fe}^{+++}$  в противоположность  $\text{Cu}^{++}$ , по-видимому, связываются независимо от  $\text{H}^+$ , так как они не склонны к комплексообразованию с группами  $\text{NH}_2$  белка. Поэтому, корректируя данные по изменению электропроводности вычитанием величины, отвечающей изменению концентрации водородных ионов, мы получили бы величины, характеризующие связывание  $\text{MeCl}_3$ . Однако здесь приходится принять во внимание гидролитическое равновесие, которое может сильно смещаться в ту или другую сторону по сравнению с исходным раствором под влиянием связывания  $\text{H}^+$ - или  $\text{Me}^{+++}$ -ионов, и поэтому прямой расчет связывания по изменению электропроводности здесь затруднен, и мы считаем возможным делать выводы только на основании сопоставлений данных по изменению общей электропроводности с данными по адсорбции  $\text{H}^+$ -ионов. Эта методика, несмотря на недостатки, имеет то преимущество, что позволяет производить измерения достаточно быстро и дает возможность исследовать изменение исследуемых растворов во времени.

Расчет производился следующим путем: из общей уд. электропроводности раствора соли  $\kappa_1$  вычитывалась уд. электропроводность  $\kappa_2$  раствора соли той же концентрации в смеси с желатиной, и поправка на пространственные затруднения по Гойгнеру и Паули (l. c.)  $\kappa^* \Delta x = \kappa_1 - \kappa_2 - \kappa^* \Delta x$  является, следовательно, мерой связывания ионов в растворе без учета проводимости образующихся ионов белка.

Для характеристики получающихся соединений, кроме измерений уд. электропроводности и pH, определялась вязкость и катафоретическая скорость исследуемых растворов, подтвердившие данные, полученные предыдущими методами.

### Исследование чистых растворов солей

В табл. 1 приведены данные по уд. электропроводности и pH исходных растворов  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ . Эти величины сильно изменяются во времени вследствие

ТАБЛИЦА 1

Уд. электропроводность и pH растворов хлорного железа, хлорного хрома и хлористого алюминия

Концентрация в экв.	$\text{FeCl}_3$		$\text{CrCl}_3$		$\text{AlCl}_3$	
	$\kappa \cdot 10^3$	pH	$\kappa \cdot 10^3$	pH	$\kappa \cdot 10^3$	pH
0,01	1,61	2,86	1,26	3,35	1,19	3,79
0,015	2,32	2,72	1,72	3,29	1,69	3,74
0,02	3,01	2,59	2,33	3,21	2,20	3,63
0,025	3,60	2,50	2,83	3,15	2,72	3,53
0,030	4,33	2,43	—	7,10	3,23	3,46
0,035	—	—	3,8	3,07	—	—
0,040	5,59	2,36	4,3	3,05	4,01	3,36

\* Вычисление поправки по Гойгнеру и Паули производится по изменению электропроводности раствора KCl той же электропроводности, что и исследуемый раствор при прибавлении белка.



твие медленного гидролиза, поэтому измерение производилось сейчас же по приготовлении раствора, который готовился путем разведения 1 н. исходного раствора. Эти данные хорошо совпадают с данными Гудвина<sup>17</sup>.

### Хлорное железо

В табл. 2 и 3 приведены величины для изменения уд. электропроводности концентрации водородных ионов в растворах  $\text{FeCl}_3$  при прибавлении желатинны.

ТАБЛИЦА 2

Удельная электропроводность растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3 + 2\%$  желатина

Эквивалент. концентр. $\text{FeCl}_3$	Колич. м.-экв. на 100 г белка	$\kappa_1 \cdot 10^3$	$\kappa_2 \cdot 10^3$	$\kappa \cdot 10^3$	$\Delta \kappa \cdot 10^3$
0,01	50	1,61	0,78	0,103	0,727
0,015	75	2,32	1,21	0,135	0,975
0,020	100	3,01	1,54	0,165	1,305
0,025	125	3,60	2,23	0,180	1,190
0,030	150	4,33	3,13	0,215	0,985
0,040	200	5,59	4,35	0,260	0,980

Из табл. 2 мы видим, что прибавление желатинны вызывает значительное падение удельной электропроводности, что указывает на инактивацию—связывание ионов в растворе. На ряду с этим значительно уменьшается концентрация  $\text{H}^+$ -ионов—идет связывание  $\text{HCl}$ , образовавшейся в результате гидролиза. Уменьшение электропроводности может быть вызвано как связыванием  $\text{FeCl}_3$ , так и  $\text{HCl}$ . Однако ход

ТАБЛИЦА 3

pH растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3 + 2\%$  желатина

Эквивал. концентр. $\text{FeCl}_3$	pH $\text{FeCl}_3$	pH $\text{FeCl}_3 + 2\%$ желатина	Связыван. $\text{H}^+$ - ионов в м. экв. на 100 г белка
0,01	2,86	4,01	6,40
0,015	2,72	3,89	8,85
0,020	2,59	3,53	11,37
0,025	2,50	3,14	12,17
0,030	2,43	2,95	13,0
0,040	2,36	2,83	14,4

изменения уд. электропроводности несомненно определяется в первую очередь связыванием  $\text{FeCl}_3$ , что следует из сравнения хода изменения уд. электропроводности и поглощения  $\text{H}^+$ -ионов. Изменение уд. электропроводности в зависимости от концентрации сначала растет, достигает максимума при 0,02 н.  $\text{FeCl}_3$ , затем несколько падает и делается постоянной величиной. Одновременное испытание раствора с  $\text{NH}_4\text{CNS}$  на присутствие  $\text{Fe}^{+++}$  показывает отсутствие таковых в растворе до той же концентрации в 0,02 н.  $\text{FeCl}_3$ . Раствор 0,025 н. уже дает заметное окрашивание с роданистым аммонием. Поглощение же  $\text{H}^+$ -ионов продолжает возрастать и при более высоких концентрациях  $\text{FeCl}_3$ . Максимальное изменение уд. электропроводности для раствора  $\text{FeCl}_3$  имеет место при pH конечного раствора = 3,53 или начальной концентрации водородных ионов около 0,0025 н., в то время как максимальное

изменение уд. электропроводности в растворах желатина + HCl по Во. Паули Г. Виту<sup>14</sup> в пересчете на 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> желатину имеет место около 0,025 н. исходно раствора и pH = 2,28, т. е. при концентрациях HCl в 10 раз больших. Следовательно связывание H<sup>+</sup>-ионов мало сказывается на общей кривой изменения уд. электропроводности. Аналогичные соотношения мы получаем в случае 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> желатины. В табл. 4 и 5 приведены данные по изменению уд. электропроводности и pH в растворах FeCl<sub>3</sub> + 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> желатина.

ТАБЛИЦА 4  
Изменение уд. электропроводности в растворах FeCl<sub>3</sub> + 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> желатина

Эквивалент. концентр. FeCl <sub>3</sub>	Колич. м.-экв. на 100 г белка	$\kappa_1 \cdot 10^3$	$\kappa_2 \cdot 10^3$	$\Delta\kappa \cdot 10^3$	Относит. вязкость $t/t_0$
0,0025	50	0,69	0,26	0,43	1,350
0,0035	70	1,02	0,34	0,68	1,371
0,005	100	1,31	0,55	0,76	1,380
0,010	200	1,61	1,15	0,46	1,322
0,015	300	2,32	1,80	0,52	1,300

Сопоставляя таким образом полученные результаты, мы можем сказать, что максимум связывания FeCl<sub>3</sub> имеет место при 0,02 н., что составляет 100 м.-экв. соли на 100 г белка. При этих концентрациях Fe связывается, повидимому, главным образом в виде Fe(OH)<sub>3</sub> и идет сильная адсорбция H<sup>+</sup>-ионов. При более высоких концентрациях соли связывание Fe(OH)<sub>3</sub> уменьшается, и постоянство изменения уд. электропроводности объясняется продолжающимся ростом связывания FeCl<sub>3</sub>. Кубелька (1. с.), исследовавший адсорбцию FeCl<sub>3</sub> и AlCl<sub>3</sub> на коллагене, также показал, что связывание этих солей проходит через максимум, а затем падает по мере возрастания концентрации соли. Эти же авторы показали, что при малых концентрациях FeCl<sub>3</sub> преимущественно идет связывание Fe(OH)<sub>3</sub>.

ТАБЛИЦА 5  
Изменение pH в растворах FeCl<sub>3</sub> + 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> желатина

Эквивал. концентр. FeCl <sub>3</sub>	pH FeCl <sub>3</sub>	pH FeCl <sub>3</sub> + 0,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> желатина	Связыван. H <sup>+</sup> -ионов в м.-экв на 100 г белка.
0,0025	3,07	3,6	2,4
0,0035	3,05	3,57	2,50
0,0050	3,02	3,50	2,6
0,0100	2,86	3,19	3,65
0,015	2,72	2,96	4,2

Гейман и Опенгеймер (1. с.) для альбумина также приводят кривую связывания FeCl<sub>3</sub> с максимумом.

В целях исследования характера соединений, полученных при взаимодействии белка с FeCl<sub>3</sub>, измерена была вязкость и катафоретическая скорость в этих растворах. Полученные данные приведены в табл. 6.

Максимум изменения уд. электропроводности при 0,02 н. FeCl<sub>3</sub> совпадает с максимумом вязкости и катафоретической скорости. При дальнейшем росте концентрации соли величины вязкости и катафоретической скорости соответственно уменьшаются, причем максимум в этом случае также лежит в другом интервале pH.

м для растворов желатины  $+ \text{HCl}$ . Аналогичный максимум вязкости при том же отношении белка и соли около 100 м.-экв./100 г белка дают растворы с 0,5% желатиной. Исходя из полученных данных, мы можем заключить, что при взаимодействии желатины с  $\text{FeCl}_3$  образуются положительно заряженные комплексы, где железо связано частично в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , частью в виде  $\text{FeCl}_3$ . Об образовании комплексов можно судить и непосредственно из изменения окраски раствора  $\text{FeCl}_3$ ,

ТАБЛИЦА 6

Вязкость и катафоретическая скорость  
(и) растворов  $\text{FeCl}_3 + 2\%$  желатина

Эквивал. концентр. $\text{FeCl}_3$	pH смеси	Вязкость $t/t_0$	Катафор. скорость $u \cdot 10^4$
0	4,74	1,719	0
0,01	4,01	2,469	—
0,015	3,89	2,602	8,8
0,020	3,53	2,975	9,4
0,025	3,14	2,901	7,28
0,030	2,95	2,611	5,89
0,040	2,83	2,528	—

который из светложелтого переходит в оранжевокрасный. Комплексы эти сильно гидратированы, причем гидратация их на основании измерений вязкости возрастает параллельно с ростом заряда комплекса, в соответствии с теорией Паули. С ростом концентрации  $\text{FeCl}_3$  связывание Fe увеличивается, параллельно возрастает положительный заряд комплекса, что следует из увеличения катафоретической скорости флоида. При дальнейшем повышении концентрации  $\text{FeCl}_3$  диссоциация комплекса уменьшается, что вызывает падение заряда его и гидратации.

ТАБЛИЦА 7

Удельная электропроводность растворов  $\text{CrCl}_3$   
и  $\text{CrCl}_3 + 2\%$  желатина

Эквивал. концентра- ция $\text{CrCl}_3$	М.-экв. соли на 100 г белка	$\kappa_1 \cdot 10^3$	$\kappa_2 \cdot 10^3$	$\kappa \cdot 10^3$	$\Delta \kappa \cdot 10^3$
0,01	50	1,26	0,93	0,085	0,245
0,015	75	1,72	1,24	0,105	0,375
0,020	100	2,33	1,61	0,130	0,59
0,025	125	2,83	2,08	0,15	0,60
0,035	175	3,80	3,00	0,20	0,60
0,040	200	4,30	3,47	0,22	0,61

### Хлорный хром

Измерение растворов желатины с раствором гексаксехромхлорида дали результаты, мало отличающиеся от данных, полученных для железа.

Как видно из приведенных данных (см. табл. 7), максимум изменения уд. электропроводности и здесь почти совпадает с максимумом заряда и вязкости при 0,02 н. и 100 м.-экв./100 г белка. Меньшая степень гидролиза соли  $\text{CrCl}_3$  ведет к тому, что связывание  $\text{H}^+$ -ионов еще меньше сказывается на кривой изменения уд. электропроводности. Изменение концентрации желатины почти не сказывается на положении максимума связывания.



## Хлористый алюминий.

Соль  $\text{AlCl}_3$  гидролизована меньше, чем  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CrCl}_3$ , однако изменение у электропроводности носит тот же характер, что и для  $\text{CrCl}_3$ , т. е. разность во

ТАБЛИЦА 8

Связывание  $\text{H}^+$ -ионов, вязкость и катафоретическая скорость в растворах  $\text{CrCl}_3 + 2\%$  желатина

Эквивален. концентр. $\text{CrCl}_3$	pH смеси	Связывание $\text{H}^+$ -ионов в м.-экв. на 100 г белка	Вязкость $t/t_0$	Катафоретическая скорость $u \cdot 10^4$
0	4,76	—	1,735	0
0,01	4,05	1,64	2,602	7,74
0,015	4,00	2,06	2,700	7,96
0,020	3,86	2,4	2,753	7,32
0,025	3,84	2,82	2,732	4,74
0,030	3,70	2,97	2,530	—
0,040	3,57	3,10	2,367	—

растает до определенного предела и далее остается неизменной. Связывание ионов соли достигает максимума при тех же концентрациях, около 0,02 н. Измерение вязкости также дает совпадение с максимумом связывания ионов.

ТАБЛИЦА 9

То же для 0,5% желатины

Эквивален. концентра. $\text{CrCl}_3$	М.-экв. соли на 100 г белка	$\Delta\eta \cdot 10^3$	Связывание $\text{H}^+$ -ионов на 100 г белка	Вязкость $t/t_0$
0,0025	50	0,08	1,08	1,35
0,0035	70	0,205	1,1	1,371
0,005	100	0,243	1,2	1,380
0,01	200	0,260	1,6	1,322
0,015	300	0,270	1,8	1,300

Лоттермозер и Матьюс,<sup>19</sup> изучавшие взаимодействие квасцов с желатиной, нашли максимум вязкости при 130 м.-экв. соли/100 г белка. Некоторое с

ТАБЛИЦА 10

Хлористый алюминий  $\text{AlCl}_3 + 2\%$  желатина

Эквивалентная концентрация $\text{AlCl}_3$	$\Delta\eta \cdot 10^3$	Связывание $\text{H}^+$ -ионов	Вязкость $t/t_0$
0	—	—	1,735
0,01	0,20	0,23	2,337
0,015	0,33	0,25	2,485
0,02	0,47	0,35	2,791
0,025	0,48	0,45	2,730
0,030	0,50	0,53	2,583
0,040	0,49	0,60	2,562

ещение максимума по сравнению с нашими данными можно объяснить влиянием  $\text{SO}_4^{--}$ -иона, а также высокой концентрацией желатины, с которой работали авторы.

## Влияние времени

Продукты взаимодействия желатины с солями тяжелых металлов сильно изменяются во времени. И если в отношении первой стадии связывания все три соли мало отличаются между собой, то при изменениях во времени сильно сказываются индивидуальные свойства этих элементов. Исследование во времени растворов  $\text{FeCl}_3 + 2\%$  желатина показали уменьшение уд. электропроводности, концентрации одородных ионов и вязкости. Аналогично ведут себя растворы  $\text{AlCl}_3 + 2\%$  желатина: на ряду с некоторым понижением электропроводности наблюдается значительное подкисление раствора.

Так, раствор с 0,02 н.  $\text{CrCl}_3$  изменяется через 7 дней от  $\text{pH} = 3,86$  до  $\text{pH} = 3,38$ . Раствор 0,04 н. — от 3,57  $\text{pH}$  до 2,90  $\text{pH}$  и т. д.

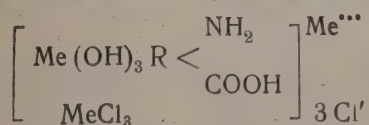
Выделение  $\text{H}^+$ -ионов указывает, повидимому, на процессы вторичных изменений в образовавшемся комплексе. Эти изменения интересно сопоставить с аналогичными изменениями в коллагене, дубленном хромовыми солями, где со временем также происходит выделение кислоты и образование более прочного соединения.

## Обсуждение результатов

Целью нашей работы являлось выяснение общего характера и различий во взаимодействиях солей различных трехвалентных металлов с желатиной.

В результате полученных нами данных мы можем сказать, что при взаимодействии желатины с солями тяжелых металлов идет связывание как ионов металлов, так и образующихся при гидролизе солей ионов  $\text{H}^+$ . Однако  $\text{H}^+$ -ионы находятся в этих растворах по сравнению с ионами металла в небольших количествах и, повидимому, мало влияют на ход связывания соли тяжелого металла, что видно из характера связывания для отдельных солей: при различных значениях  $\text{pH}$  растворов ход связывания для всех трех солей носит единообразный характер. Далее для всех трех солей обнаружен максимум связывания по изменению электропроводности и вязкости, достаточно воспроизводимый с изменением концентрации белка, около 100 м.-экв. соли на 100 г белка. Максимум изменения уд. электропроводности и вязкости в растворах этих солей не совпадает с максимумом изменений этих свойств в зависимости от концентрации  $\text{H}^+$ -ионов в растворах желатина +  $\text{HCl}$  и лежит при концентрациях водородных ионов, примерно в 10 раз меньших, на что уже указывалось нами. Сравнивая наши данные с данными других авторов, мы видим, что Паули и Флекер (l. c.) нашли аналогичный максимум связывания для альбумина и  $\text{FeCl}_3$  по изменению уд. электропроводности и вязкости; данные Геймана и Опенгеймера по методу ультрафильтрации также показали наличие максимума связывания для альбумина и  $\text{FeCl}_3$  при 160 м.-экв./100 г белка. Фортрон и Куниц получили максимум связывания для  $\text{AlCl}_3$  с желатиной 50 м.-экв. на 100 г белка. Так как измерения последних проводились по методу мембранного потенциала, не отличающимся большой точностью, то можно считать совпадение удовлетворительным.

Связывание для всех трех солей идет примерно одинаково, и мы можем сделать вывод, что по крайней мере, при первой стадии связывания играют основную роль ионы  $\text{Me}^{+++}$ , которые, соединяясь с нейтральной молекулой желатины, образуют положительно заряженный, сильно гидратированный комплекс. Вместе с Паули и Бехгольдом мы можем предположить образование комплекса типа

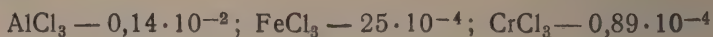


Вероятность подобного типа комплекса подтверждается еще и тем, что присутствие  $\text{H}^+$ -ионов в растворе не очень сильно сказывается на связывании соли и имеет значение, повидимому, лишь в той мере, в какой изменение концентрации  $\text{H}^+$ -ио-



нов сказывается на гидролитическом равновесии. Это вполне согласуется с данными Нортропа и Куница, которые на примере  $Al$  показали, что  $Al^{+++}$  и  $H^+$  связывается различными группами белка.

При исследовании во времени образующихся комплексов уже сказываются индивидуальные свойства отдельных солей. Прежде всего необходимо указать, что по своим физическим и физико-химическим свойствам эти соли различаются между собой, во-первых, по своей способности к гидролизу, во-вторых, по способности  $Me^{+++}$  к комплексообразованию. По Бьеруму константы гидролиза для этих солей следующие:



Эти константы не являются, конечно, истинными равновесными константами. Но они достаточно характеризуют эти соли и являются основной причиной различия в положении кривых. Различия в изменениях во времени объясняются различной способностью этих солей к комплексообразованию. В то время как  $Cr^{+++}$  образует вполне устойчивые комплексы,  $Fe^{+++}$  образует таковые только с  $CN$ , в других же условиях дает только неустойчивые коллоидные комплексы;  $Al$  же дает только коллоидные комплексы. Поэтому в растворах с  $Al$  и  $Fe$  изменения  $pH$  сравнительно небольшие, в то время как в растворах  $Cr$  медленно образуются более устойчивые комплексы, что сопровождается вытеснением  $H^+$ -ионов. Возможно, что реакция идет пермитоидно, и в комплексообразовании участвуют все новые части белка.

#### Выводы

1. Изучено взаимодействие желатины в растворе с солями трехвалентных металлов  $FeCl_3$ ,  $CrCl_3$  и  $AlCl_3$  в различных концентрациях методами измерения уд. электропроводности  $pH$ , вязкости и катафоретической скорости.

2. Найдены следующие общие черты взаимодействия для всех трех солей с золями желатины: а) связывание соли возрастает с концентрацией и достигает максимума при соотношениях соли и белка; 100 м.-экв/100 г белка; б) параллельно с ростом связывания идет увеличение вязкости и катафоретической скорости до максимума, затем с дальнейшим возрастанием концентрации вязкость и катафоретическая скорость падают; в) на ряду с  $Me^{+++}$  связываются и  $H^+$ -ионы, но это, повидимому, не сказывается существенным образом на ходе связывания трехвалентных ионов.

3. Растворы солей с желатиной изменяются во времени, причем для растворов  $Al$  и  $Fe$  с желатиной наблюдается небольшое повышение  $pH$ , для растворов с  $Cr$  — сильное понижение  $pH$ .

4. Сделано предположение, что при реакции солей трехвалентных металлов с желатиной образуются соединения комплексного характера, которые в случае хромовых растворов преобразуются постепенно в более устойчивые с одновременным выделением водородных ионов. В случае  $Fe$  и  $Al$  процесс идет иначе и сопровождается небольшим поглощением водородных ионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bechhold, Z. f. physiol. Chem., 48, 385 (1904); Wo. Pauli und Flecker, Bioch. Z. 41, 585 (1912). — 2. Wo. Pauli und Matula, Bioch. Z. 80, 187 (1917). — 3. E. Golpner und. Wo. Pauli, Biochem Z. 235, 27 (1931). — 4. Wo. Pauli u. M. Schon, Bioch. Z. 153, 254 (1924). — 5. J. Northrop and M. Kunitz, J. of. gen. physiolog., 91, 481 (1928). — 6. H. Bechhold, Bioch. 199, 451 (1928); E. Heymann u. F. Oppenheimer, Bioch. Z. 199, 463 (1928); H. Schon, B. Z. 199, 458 (1928). — 7. Kubelka K. Z. 34, 48 (1924). — 8. H. Freundlich, Kapilarchemie, 4 Aufl. Leipzig 1932, S. 439. — 9. P. Pfeiffer, Organische Molekulverbindungen (Stuttgart. 1927). — 10. N. Bjerrum, Z. phys. Chem., 59, 340 (1907). — 11. С. Соколов и А. Пасынский, Ж. Ф. Х. 3, 132 (1932). — 12. А. Рабинович и Е. Фодиман, Ж. Ф. Х. 3, 1 (1932). — 13. Goudwin, Z. phys. Ch. (1898). — 14. Wo. Pauli, u. H. Wit, Bioch. Z. 174, 308 (1926). — 15. A. Lottermoseer, u. J. Mainews, K. Z. 49 103 (1929).

Поступило в Редакцию  
14 октября 1934 г.



## ИССЛЕДОВАНИЯ В АЦЕТИЛЕНОВОМ РЯДУ

## VI ОБ ОКИСЛЕНИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПЕРМАНГНАТОМ

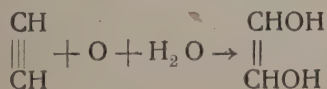
В. Н. Крестинский и М. К. Келбовская

Химическая лаборатория Лесотехнической академии в Ленинграде

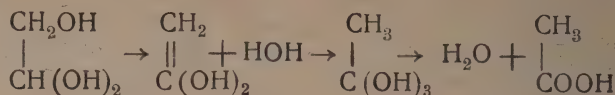
Изучение превращения ацетиленовых гликолей,<sup>1</sup> производимое в нашей лаборатории уже ряд лет, неоднократно вынуждало обращаться к реакциям окисления для решения вопросов строения. Между тем до сих пор нет систематических данных об окислении перманганатом более простых соединений — ацетиленовых углеводородов. В отношении этиленовых углеводородов по этому вопросу имеется достаточно богатый материал, и после основных исследований Г. Вагнера<sup>2</sup> можно считать твердо установленным, что первыми продуктами окисления олефинов всегда являются гликоли, а затем уже продукты их дальнейшего превращения, т. е. всегда происходит присоединение по месту двойной связи элементов перекиси водорода. Это положение распространяется и на другие классы соединений, содержащих одну и более этиленовую связь.

В отношении ацетиленовых углеводородов материал по окислению чрезвычайно скуден. Тут имеются только единичные наблюдения. Так еще Бертелло<sup>3</sup>, позже Башиери<sup>4</sup> окисляли перманганатом ацетилен и получили кислоты: щавелевую, муравьиную и угольную; затем в тех же условиях, Бертелло<sup>5</sup> был окислен аллилен, причем получены были кислоты: муравьиная, щавелевая (?) и малоновая (?). Наконец, имеется работа Томса и Манниха<sup>6</sup>, окисливших перманганатом метил-*n*-октил-ацетилен и получивших кислоты: эларгоновую и уксусную. Однако никаких указаний на нейтральные промежуточные продукты окисления, могущее уяснить самый ход реакции, в упомянутых работах не приводится.

Вопрос этот намечался к изучению еще Г. Вагнером, который дал в своем классическом исследовании вероятную схему окисления углеводородов ацетилена и аллена. Он полагал весьма вероятным, что они будут окисляться также по схеме олефинов, но свойства образующихся в первую фазу продуктов будут обуславливать отступление от нее при дальнейшем ходе реакции. Так, весьма вероятно, например, что при окислении ацетилена в первую фазу будет происходить присоединение к нему двух водных остатков:

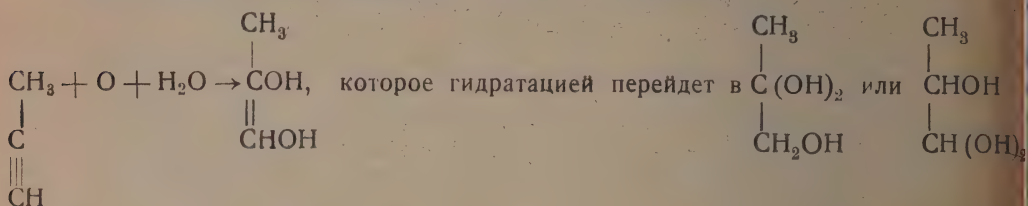
<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О. 58, 1068; 61 1691; СЫ. 1930, 1 3170; Бер. 59, 1930 (1926); 66, 97 (1933).<sup>2</sup> Г. Вагнер, К реакции окисления непредельных углеродистых соединений. Диссертация. Стр. 1—142. Варшава 1888 г.<sup>3</sup> A. Ch. (4) 15, 343 (1868).<sup>4</sup> R. A. L. (5) 9, 1, 392 (1900); G. 31, II, 462 (1901).<sup>5</sup> A. Spl. 5, 9 (1867).<sup>6</sup> Бер. 36, 2551 (1903).

но образующийся гликоль, как неспособный к самостоятельному существованию сейчас же будет гидратироваться в соединение  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}(\text{OH})_2$ , из которого дальше может получиться и щавелевая кислота (очевидно через гликолевый альдегид) и уксусная кислота, если допустить, что оно способно терять воду по схеме гликолей:

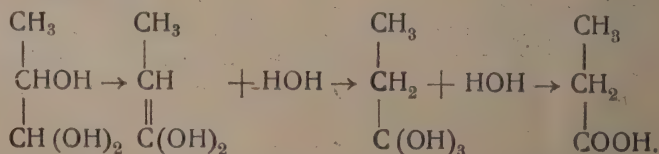


т. е. получатся те именно продукты, которые были найдены еще Бертелло при окислении ацетилена кислородом воздуха в присутствии щелочей и хромовой кислоты.

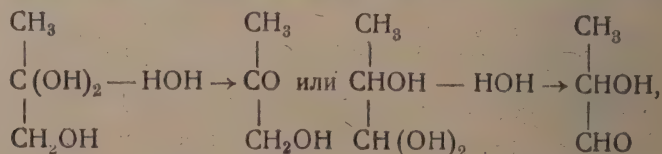
Аналогично этому из аллилена получится соединение:



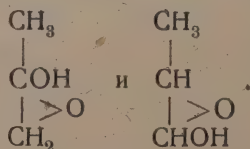
При прямом окислении этих соединений должны образоваться кислоты уксусная и угольная, следовательно продукты, считающиеся за происходящие вследствие расщепления углеводорода по месту тройной связи; при дегидратации же, аналогичной той, которая приведена при ацетиле, возможно образование и второго соединения и кислоты пропионовой, найденной Бертелло<sup>1</sup> при окислении хромовой кислотой:



Однако указанный ход превращений не единственно возможный, и кроме него реакция происходит наверное еще и в других направлениях. Так, прежде всего должен образоваться кето-алкоголь или альдегидоалкоголь:



а с другой стороны дегидратация может совершиться и в сторону образования спиртоокисей:



Аналогичным образом можно себе представить окисление и других ацетиленовых углеводородов.

Вышеприведенные схемы, предложенные Вагнером, до сих пор экспериментальной проверки не получили. Они конечно являются не единственно возможными

<sup>1</sup> A. Ch. [4] 19, 428 (1870); A. Spl. 8, 47 (1872).

о важно было попытаться изолировать те или иные промежуточные продукты окисления и по ним установить весь последовательный ход реакции. Для пополнения казанного пробела и было предпринято настоящее исследование.

Нами окислены до сего времени следующие углеводороды: ацетилен, фенилацетилен, метилэтилацетилен и третичнобутилацетилен.

Оказалось, что несмотря на то, что особенное внимание было направлено на изолирование нейтральных промежуточных продуктов реакции, что окисление велось в таких условиях, что окислитель приливался к избытку углеводорода в очень большом разведении и из расчета—один активный атом кислорода на молекулу углеводорода, что поддерживалась температура, близкая к  $0^{\circ}$ , ни в одном случае нейтральных продуктов окисления обнаружить не удалось. Получаются только одни кислоты, причем распадение идет по месту тройных связей. При окислении ацетилена найдены: муравьиная кислота и следы, повидимому, щавелевой; при окислении фенилацетилена—угольная, бензойная и следы муравьиной; метилэтилацетилен дал кислоты: уксусную, и пропионовую; третичнобутилацетилен—триметилуксусную, уксусную и угольную.

Таким образом на основании полученных результатов к сожалению не представляется возможным дать механизм реакции и установить, действительно ли окисление ацетиленовых углеводородов идет по схеме олефинов через неопределенные циклы с последующей гидратацией, как полагал Вагнер, или каким-нибудь другим путем. Вероятнее всего первичные продукты присоединения по тройной связи элементов кислорода или окислителя сейчас же подвергаются гидролизу с образованием кислот, отвечающих распаду по месту ацетиленовой связи.

Если принять кроме того во внимание, что тройная связь в отличие от этиновой гидроперекисью бензоила не окисляется вовсе (согласно наблюдений Прилежаева над фенилацетиленом и наших над ацетиленовыми спиртами<sup>1</sup>), то озоном переводится в моноозонид,<sup>2</sup> разлагающийся водою непосредственно в кислоты:



можно прийти к заключению, что ацетиленовая связь вообще содержится по отношению к окислителям иначе, чем этиленовая.

### Описание опытов

Метод исследования во всех случаях применялся следующий. В достаточно вместительный сосуд помещались углеводород и 150—200 см<sup>3</sup> воды со льдом. Тем небольшими порциями, каждый раз до полного обесцвечивания, при постоянном взбалтывании, вводился 2% раствор перманганата калия в количестве, отвечающем одному активному атому кислорода на молекулу углеводорода. Когда реакция заканчивалась, раствор насыщался угольным ангидридом (для связывания свободного КОН), отделялся от окислов марганца и тут же подвергался предварительным пробам на присутствие альдегидов. Затем делалась экстракция эфиром, или непосредственно, или предварительно, часть раствора отгонялась, чтобы в дистиллате получить большую концентрацию нейтральных летучих продуктов окисления, к растворимых, так и не растворимых в воде, и пробы еще раз повторялись; тут отгонялся и не вступивший в реакцию углеводород. Нелетучие нейтральные продукты концентрировались при этом в оставшейся не перегнанной части водного раствора, которая затем помещалась в экстрактор и продолжительное время извлекалась эфиром. Последний потом испарялся, а остаток исследовался.

<sup>1</sup> Неопубликованные наблюдения.

<sup>2</sup> Harries, Ber. 40, 4905 (1907).



Когда непрореагировавший углеводород и нейтральные продукты, летучие и растворимые в эфире, таким образом удалялись, маточный раствор содержал в себе еще соли органических кислот, и кроме того в нем могли присутствовать нейтральные нелетучие продукты, нерастворимые в эфире. Тут поступали двояко: 1) или весь раствор упаривался на водяной бане до возможно полного удаления воды, и затем вытягивался спиртом, для извлечения солей органических кислот и нейтральных продуктов; спирт отгонялся, остаток осторожно подкислялся разведенной серной кислотой до ясно кислой реакции, кислоты извлекались эфиром, а раствор снова нейтрализовался, упаривался, и спиртом брались оставшиеся нейтральные продукты; 2) или маточный раствор сразу подкислялся, летучие кислоты отгонялись и определялись в дистиллате, нелетучие извлекались эфиром, а остаток усреднялся, упаривался и вытягивался спиртом, для выделения нейтральных продуктов.

При таком методе работы ни один продукт реакции не мог быть пропущен. Правда, при подкислении некоторые нейтральные продукты могли подвергнуться дальнейшим изменениям и образовать вторичные продукты, но тогда должны были бы быть обнаружены эти последние.

**Окисление ацетилен.** Вышеуказанным способом окислено 6 л ацетилен. Качественные реакции на присутствие уксусного альдегида и вообще соединений, содержащих алдегидную группировку, с аммиачным раствором серебра, фелинговым реактивом, фукиносернистой кислотой и серноокислым паранитрофенилгидразином дали отрицательный результат. Проба на гликолевый альдегид—нагревание с  $\alpha$ -нафтолом и серной кислотой—также отрицательная. Не оказалось и продуктов его уплотнения: нелетучих нейтральных продуктов после экстрагирования эфиром, а потом, после упаривания раствора, спиртом—тоже не получилось. Найдена в дистиллате летучих кислот одна муравьиная кислота: 1) при нагревании части раствора с  $\text{HgCl}_2$  получен хороший осадок каломели ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ); 2) при насыщении раствора углекислым свинцом получены белые иглы муравьинокислого свинца, нерастворимые в алкоголе (отличие от уксуснокислого свинца).

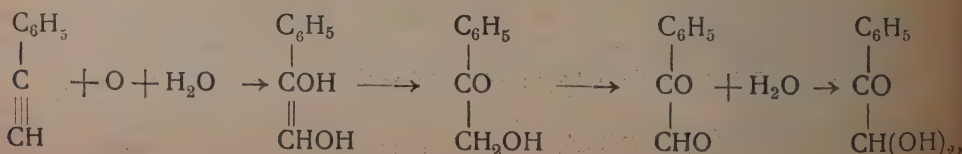
Анализ I. 0,2504 г соли: 0,2550 г  $\text{Pb SO}_4$ . II. 0,4360 г соли: 0,4446 г  $\text{Pb SO}_4$ .

$\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ . Вычислено %: Pb 69,69; найдено %: Pb 69,57; 69,70.

Маточный раствор от этой соли после разложения сероводородом и удаления сернистого свинца нейтрализован углекислым серебром. Однако при упаривании этого раствора уксуснокислого серебра не получалось вовсе.

Остаток от отгонки летучих кислот, экстрагированный эфиром, по удалении последнего оставил ничтожное количество кристаллического вещества с не резкой точкой плавления, немного выше  $100^\circ$ . С известковой водой оно давало ясный осадок, однако в количестве, недостаточном для анализа. Возможно, что это были следы щавелевой кислоты.

**Окисление фенилацетилена.** 21 г фенилацетилена, приготовленного из коричной кислоты через дибромкоричную и бромстирол, окислены в тех же условиях. Первая порция перманганата требует 3—5 минут для полного обесцвечивания; последующие раскисляются моментально. Все время идет обильное выделение  $\text{CO}_2$ . Эфирная вытяжка нейтральных продуктов дала около 9 г фенилацетилена обратно. После его перегонки в остатке получилось немного белых кристаллов в виде длинных призм с т. пл.  $121,5^\circ$ , оказавшихся бензойной кислотой. Подтверждено пробой смешения. Очевидно, она имела в растворе благодаря гидролизу ее калиевой соли. Никаких промежуточных продуктов окисления, например бензоил-карбинола и бензоил-формальдегида в его гидратной форме, которых можно было бы ожидать по схеме:



е оказалось. Не получилось также ни миндальной кислоты, которая могла бы бразоваться из бензоилформальдегида в щелочной среде по уравнению:



и продукта ее окисления — фенилглиоксильевой (бензоилмуравьиной)



концентрированный водный раствор, подкисленный серной кислотой, дал обильный елый осадок; отфильтрованный, промытый и высушенный на глиняной тарелке, он есил 11 г, плавился при 121—122° и при сжигании дал цифры, согласные с бен-ойной кислотой.

Анализ. 0,1130 г вещ.: 0,2843 г  $\text{CO}_2$  и 0,0499 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Вычислено %: С 68,82; Н 4,95. Найдено %: С 68,62, Н 4,93.

Фильтрат был подвергнут частичной перегонке, и в дистиллате было обнару-кено присутствие следов муравьиной кислоты: при нагревании с раствором  $\text{HgCl}_2$  получен небольшой осадок каломели, но настаиванием дистиллата с  $\text{PbCO}_3$  олучить кристаллы муравьинокислого свинца не удалось. Оставшийся от перегонки онцентрат фильтрата, в котором можно было ожидать присутствие миндальной и енилглиоксильевой кислот, был вытянут эфиром. Однако при отгонке последнего помянутых кислот не оказалось, а получено было еще около 2 г бензойной кис-оты, с т. пл. 121,5°, проверенной пробой смешения. Наконец, фильтрат был ней-рализован, выпарен, и из остатка сделана вытяжка спиртом, после испарения ко-рого получен только ничтожный минеральный остаток.

Окисление метилэтилацетилен. Этот двузамещенный ацетиленовый глеводород был синтезирован по Фаворскому<sup>1</sup> из метилпропилкетона через лорюр с последующей обработкой последнего спиртовым едким кали под давле-нием в автоклаве при 185—200°. Полученный углеводород кипел при 55—57°, юти не давал осадка с аммиачным раствором окиси меди и не показывал присут-ствия хлора по Бейльштейну. 16 г этого углеводорода были окислены с соблю-дением вышеуказанных условий. Отмечено также выделение  $\text{CO}_2$ . В эфирной вы-яжке, где предполагалось присутствие нейтральных продуктов, таковых не оказа-ось; после испарения эфира осталось всего несколько капель жидкости ясно кис-ого характера—смеси кислот, очевидно получившихся в результате гидролиза их алиевых солей: при насыщении поташом она выделяла  $\text{CO}_2$ ; ни оксима, ни семи-арбазона при соответствующих пробах не получилось. При подкислении фильтрата ерной кислотой и экстрагировании его эфиром получено около 20 см<sup>3</sup> жидкости, еси кислот, которая при перегонке дала следующие фракции: 1-я с т. кип. до 00°; 2-я 110—120°; 3-я 120—130°; 4-я 130—140°; 5-я 140—142°, причем третья четвeртая оказались главными. В первой—нагреванием с сулемой в запаянной тру-очке получен небольшой осадок каломели; однако приготовить свинцовую соль уравьиной кислоты в количестве, достаточном для анализа, не удалось—оче-идно ее имелись только следы. Из остальных четырех фракций были приготовлены еребряные соли, анализы которых сопоставлены в следующей таблице.

Фракции	2-я 110—120°	3-я 120—130°	4-я 130—140°	5-я 140—150°	Остаток
Навеска соли в г	0,0612	0,0348	0,0522	0,0874	0,1211
Вес мет. Ag	0,0401	0,0224	0,0326	0,0532	0,0698
% Ag	65,36	64,37	62,45	60,87	57,64

ычислено: для  $\text{HCOO Ag}$ : 70,56; для  $\text{CH}_3\text{COO Ag}$ : 64,64; для  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO Ag}$ : 59,64;  
( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>  $\text{CHCOO Ag}$ : 55,35.

<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О. 19, 417 (1887).



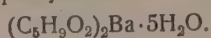
Так как к окисленному метилэтилацетилену несомненно был подмешан и однозамещенный пропилацетилен, то в результате разрыва по тройной связи мы должны ожидать от первого кислоты—уксусную и пропионовую в преобладающем количестве, а от второго—муравьиную и масляную. Разделить эту смесь кислот при столь небольшом ее количестве перегонкой на совершенно чистые компоненты не удастся, что и видно из состава полученных серебряных солей, но совершенно ясно, что главными компонентами являются кислоты уксусная, пропионовая, причем содержание серебра в соли, отвечающей второй фракции, повышено следами муравьиной, а в соли, отвечающей остатку, понижено подмесью масляной.

Окисление третичнобутилацетилена. Углеводород для исследования был любезно предоставлен нам П. В. Ивицким. Он был получен из пинаколиина, действием пятихлористого фосфора с последующей обработкой смеси хлоридов порошковатым едким кали, смоченным спиртом<sup>1</sup>, и обладал следующими константами:

т. кип.  $37,8^\circ$ ;  $d_0^{20} = 0,6683$ ;  $n_D^{20} = 1,37257$ ;  $n_D^{20} = 1,37493$ ;  $n_F^{20} = 1,38020$ ;  $n_Y^{20} = 1,38485$ .

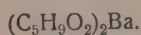
Окислено 5 г углеводорода; обильное выделение  $\text{CO}_2$ . Нейтральных продуктов не обнаружено. Из кислых продуктов получена и доказана триметилуксусная кислота. Она плавилась при  $34^\circ$ , кипела при  $164^\circ$ . Получены и проанализированы две ее соли—бариевая и серебряная. Обе приготовлены по Бутлерову.<sup>2</sup>

Анализ бариевой соли. Взято 0,1547 г; потеря в весе после сушения на водяной бане и в эксикаторе 0,0325 г



Найдено %:  $\text{H}_2\text{O}$  21,01.

Вычислено %:  $\text{H}_2\text{O}$  20,96



Взято 0,1204 г безводной соли: 0,0831 г  $\text{Ba SO}_4$ .

Найдено %: Ba 40,62; вычислено %: Ba 40,41.

Анализ серебряной соли. Взято 0,0733 г соли: 0,0377 г Ag  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$  Ag.  
Найдено %: Ag 51,43; вычислено %: 51,64.

В перегоне с летучими кислотами получена лишь качественная реакция на муравьиную кислоту в запаянной трубочке с  $\text{HgCl}_2$ . Приготовить свинцовую соль не удалось.

Таким образом при окислении найдены: угольная, триметилуксусная и следы муравьиной кислот.

Работа выполнена при материальной поддержке Научной Комиссии Комитета по химизации СССР, которой выражаем за это нашу благодарность.

Поступило в Редакцию  
21 октября 1934 г.

<sup>1</sup> Бул. 35, 357 (1924).

<sup>2</sup> Ж. Р. Х. О. 5, 238 (1873).



176

# ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

в ж. Общей химии № 6 1935 г.

<i>стр. Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
02	Рис. 1	Рис. 1a
02	Рис. 1a	Рис. 1
Обложка франц. оглавление), строки, 8, 10, 29	Comm. unication	Communication
✓ 21	dan	dans
✓ 22	aquenses	aqueuses
✓ 34	sans	sous
45	système	système



ИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ СЕРИЯ А

UNIVERSITY OF ILLINOIS  
LIBRARY-CHEMISTRY

# ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

---

Б. ЖУРНАЛ ГОСУДАРСТВЕННОГО  
РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО О-ВА

---

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. Е. Арбузов, Э. Д. Венус-Данилова (пом. ред.), Б. Н. Выропаев,  
С. Н. Данилов, И. И. Жуков, Ю. С. Залькинд, Н. А. Изгарышев,  
И. А. Каблуков, Б. М. Кедров, В. А. Кистяковский, Н. С. Курнаков,  
Д. И. Лещенко (отв. ред.), Б. Н. Мешуткин, С. С. Наметкин,  
Н. И. Степанов, В. Е. Тищенко, А. Е. Фаворский (отв. ред.),  
В. Г. Хлопин, А. Е. Чичибабин, С. А. Щукарев

THE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS

AUG - 2 1935

UNIVERSITY OF ILLINOIS  
ТОМ V (LXVII)

ВЫП. 1



НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ СЕКТОР ИКТИ

ОБЪЕДИНЕНИЕ УНИВЕРСИТЕТОВ И НАУЧНЫМИ УЧРЕЖДЕНИЯМИ НАРКОМПРОСА

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ИКТИ СССР

ЛЕНИНГРАД

1935

МОСКВА



## СОДЕРЖАНИЕ

1. А. И. Якубчик. [Академик С. В. Лебедев] . . . . .
2. С. В. Богданов и И. И. Левков. Действие гидросиламина на бисульфитные соединения 1-нитрозо-2-нафтол-6- и -7-сульфокислот . . . . .
3. Н. Н. Мельников. О действии магний-бромфенила на дихлориодарилы . . . . .
4. Д. Степанов, Ф. Маршак и С. Белякова. Электролитическое покрытие сплавом железо—никкель . . . . .
5. Е. М. Иофинова-Гольдфейн и С. С. Гурвиц. Методы определения малых концентраций, статья IX . . . . .
6. С. П. Макаров. Механизм конденсации ароматических оксиальдегидов с нитрометаном в присутствии органических оснований . . . . .
7. Я. М. Слободин. Изомеризация алленовых углеводов силикатами . . . . .
8. А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина. Реакция фениларсина с органическими соединениями ртути, свинца и олова . . . . .
9. Н. А. Колосовский и А. Бектуров. Распределение фенилуксусной кислоты между двумя соприкасающимися жидкими фазами . . . . .
10. Н. А. Колосовский и Ф. С. Куликов. Распределение хлоруксусных кислот между водою и галоидопроизводными предельных углеводов . . . . .
11. Н. А. Колосовский и А. Бектуров. Распределение малоновой и этилиденмолочной кислот между водою и предельными одноатомными жирными спиртами . . . . .
12. В. М. Толстомятов и Б. Н. Свердлов. О смешанных алкоголятах магния и их молекулярных соединениях. Статья II . . . . .
13. В. М. Толстомятов и А. Т. Рыскальчук. О смешанных алкоголятах магния и их молекулярных соединениях . . . . .
14. Ю. Залькинд и З. Стецуро. О некоторых бромопроизводных нафталина . . . . .
15. К. Э. Краузе и Е. Н. Рослякова. К микрографии глета и сурика . . . . .
16. В. О. Лукашевич. Исследование редукции ароматических нитросоединений. Сообщение I . . . . .
17. И. Цуккерваник. О конденсации спиртов с ароматическими углеводородами в присутствии безводного хлористого алюминия. Сообщение I . . . . .
18. О. К. Кудра. Исследование катодных процессов при электролизе растворов солей меди . . . . .
19. Е. И. Ахумов. О зависимости между раздельной и совместной растворимостью компонентов в тройной системе . . . . .
20. Н. И. Кобозев, Л. И. Каштанов и С. М. Кобрин. Исследование роли каталитических факторов при термическом крекинге метана . . . . .
21. С. С. Васильев, М. В. Фролов, Л. И. Каштанов и Т. Л. Касторская. Изучение цепного процесса при реакции между  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  . . . . .
22. Р. В. Мерцлин. К вопросу о положении области расслаивания двойных систем в координатах:  $\alpha$ — $\beta$  . . . . .

# SOMMAIRE

	Crp.
1. A. I. Jacoubtchik. [S. W. Lèbèdew], membre de l'Académie . . . . .	1
2. S. W. Bogdanow et I. I. Lewkoew. Action de la hydroxylamine sur les composés du bisulfite avec les 1-nitroso-2-naphtol-6- et 7-sulfo-acides . . . . .	18
3. N. N. Melnikow. Sur l'action du bromure de phényl-magnésium sur les dichloriod-aryles . . . . .	28
4. D. Stépanow, F. Marchak et S. Béljakowa. Couverture électrolytique par l'alliage fer-nickel . . . . .	30
5. E. M. Ioffinowa-Goldfein et S. S. Gourwitz. Méthodes de la détermination des concentrations minimales. Mém. 9 . . . . .	4
6. S. P. Makarow. Mécanisme de la condensation des oxyaldéhydes aromatiques avec le nitrométhane en présence des bases organiques . . . . .	39
7. J. M. Sslobodine. Isomérisation des hydrocarbures alléniques au moyen des silicates . . . . .	48
8. A. N. Nessméjanow et R. Ch. Freidlina. Réaction du phénylarsine avec les composés organo-mercuriels, organo-plumbiques et organo-stanniques . . . . .	53
9. [N. A. Kolossowskij] et A. Bektourow. Distribution de l'acide phénylacétique entre deux phases liquides s'entre-touchantes . . . . .	60
10. [N. A. Kolossowskij] et F. S. Koulikow. Distribution des acides chloracétiques entre l'eau et les dérivés halogénés des hydrocarbures saturés . . . . .	63
11. [N. A. Kolossowskij] et A. Bektourow. Distribution des acides malonique et éthylidène-lactique entre l'eau et les alcools gras saturés monovalents . . . . .	69
12. W. M. Tolstopjatow et B. N. Swerdlowa. Sur les alcoolates mixtes de magnésium et leurs composés moléculaires . . . . .	73
13. W. M. Tolstopjatow et A. T. Riskaltchouck. Sur les alcoolates mixtes de magnésium et leurs composés moléculaires . . . . .	83
14. J. Salkind et S. Stetzouro. Sur quelques dérivés bromés de la naphthalène . . . . .	94
15. K. E. Krause et E. N. Rosljakowa. Sur la micrographie de la lithargie et du minium . . . . .	100
16. W. O. Loukachéwitch. Etude de la réduction des dérivés nitrés aromatiques. Commun. I . . . . .	103
17. I. Tzoukerwanik. Sur la condensation des alcools avec les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium anhydre . . . . .	117
18. O. K. Koudra. Etude des procédés catodiques pendant l'électrolyse des sels de cuivre . . . . .	121
19. E. I. Achoumow. Sur les relations entre la solubilité aparte et commune des constituants d'un système ternaire . . . . .	131
20. N. I. Kobosew, L. I. Kachtanow et M. S. Kobrine. Etude du rôle des facteurs catalytiques sur le cracking thermique du méthane . . . . .	143
21. S. S. Wasillew, M. W. Frolow, L. I. Kachtanow et T. L. Kastorskaja. Etude du procès chaîné pendant la réaction entre SO <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> . . . . .	149
22. R. W. Merzlin. Sur la question de la position du domaine de la division des couches des systèmes binaires dans les coordonnées: $\sigma - \epsilon$ . . . . .	155

## ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1935 г.

№	НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Периодичность	ПОДПИСНАЯ ЦЕНА			
			на год		на 6 мес.	
1	Астрономический журнал . . . . .	6	18	—	9	—
2	Землеведение . . . . .	4	8	—	4	—
3	Математический сборник . . . . .	4	18	—	9	—
4	Труды Ленинградского о-ва естествоиспытателей . . . . .	3	9	—		
5	Журнал геофизики . . . . .	4	12	—	6	—
6	Известия Географического о-ва . . . . .	6	15	—	7	50
7	Почвоведение . . . . .	6	20	—		
8	Бюллетень Московского о-ва испытателей природы. — Отдел геологии. . . . .	6	12	—	6	—
9	Мироведение . . . . .	6	12	—	6	—
10	Журнал физической химии . . . . .	10	25	—	12	50
11	Бюллетень Московского о-ва испытателей природы. — Отдел биологии. . . . .	8	12	—	6	—
12	Записки Всеросс. минералогического о-ва . . . . .	2	8	—	4	—
13	Журнал экспериментальной и теоретической физики . . . . .	10	20	—	10	—
14	Журнал технической физики . . . . .	10	25	—	12	50
15	Успехи физических наук . . . . .	8	18	—	9	—
16	Журнал общей химии . . . . .	12	30	—	15	—
17	Журнал прикладной химии . . . . .	8	24	—	12	—
18	Успехи химии . . . . .	8	20	—	10	—

Подписку на журналы и деньги направляйте: Москва, центр, Ильинка, проезд Владимирова (Юшков пер., д. 4). Главной конторе периодических и подписных изданий ОНТИ „Техперидика“.

Подписка принимается также: отделениями, магазинами и уполномоченными ОНТИ, общественными сборщиками подписки на предприятиях, всеми магазинами КОГИЗА, всеми почтовыми отделениями и письмоносцами.

## ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ!

Главной конторой „Техперидика“ организована специальная экспедиция для обеспечения аккуратной и своевременной высылки журналов подписчикам.

Подписка меньше чем на 3 месяца не принимается.

Имеются комплекты журналов за 1932 и 1933 гг.; по требованию они высылаются наложенным платежом.

Продажа в розницу отдельных номеров, а также комплектов за 1932 и 1933 гг. производится в магазине № 1 ОНТИ, Москва, Мясницкая, д. 6.



# ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Б. ЖУРНАЛ ГОСУДАРСТВЕННОГО  
РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО О-ВА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. Е. Арбузов, И. И. Боргман (пом. ред.), Э. Д. Венус-Данилова  
(пом. ред.), Б. Н. Выропаев, С. Н. Данилов, И. И. Жуков, Ю. С.  
Залькинд, Н. А. Изгарышев, И. А. Каблуков, Б. М. Кедров, В. А.  
Кистяковский, Н. С. Курнаков, Д. И. Лещенко (отв. ред.), В. Н.  
Меншуткин, С. С. Наметкин, Н. И. Степанов, В. Е. Тищенко, А. Е.  
Фаворский (отв. ред.), В. Г. Хлопин, А. Е. Чичибабин С. А.  
Шукарев

ТОМ V (LXVII)

ВЫП. 2

THE LIBRARY OF THE

AUG - 7 1935

UNIVERSITY OF ILLINOIS

*Смита, Р.* 288  
226



НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ СЕКТОР НКТП  
УПРАВЛЕНИЕ УНИВЕРСИТЕТАМИ И НАУЧНЫМИ УЧРЕЖДЕНИЯМИ НАРКОМПРОСА  
ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТП СССР  
ЛЕНИНГРАД 1935 МОСКВА

# СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Р. В. Мерцлин. О физико-химической природе двойных жидких систем с нижней критической температурой . . . . .	161
2. Бинайendra Нат Сен. Об образовании и устойчивости комплексных аммиаконов . . . . .	169
3. В. Плещ. Зависимость взрывчатых свойств от химического строения . . . . .	173
4. С. Л. Каган. Методы определения малых концентраций. Сообщение X . . . . .	179
5. Н. Д. Нагорская и А. В. Новоселова. Равновесие в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	182
6. Т. К. Гапоненков. Показатель преломления гидрозоль пектиновых веществ . . . . .	185
7. С. Карпачев, А. Стромберг и О. Полторацкая. Электропроводность и удельный вес в системе расплавленных солей $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$ . . . . .	189
8. П. К. Мизаль. Теплоты адсорбции паров из тока воздуха на активном угле при 24° . . . . .	197
9. К. А. Кочешков. Метод синтеза смешанных двугалоидных оловоорганических соединений жирного ряда . . . . .	211
10. А. В. Бабаева и Т. А. Арчакова. Равновесие в системе $\text{NiCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	216
11. А. В. Бабаева и Л. Л. Клячко-Гурвич. Растворимость фторотанталата калия в водных растворах плавиковой кислоты . . . . .	220
12. В. А. Плотников и С. И. Якубсон. Электрохимическое исследование системы $\text{AlBr}_3 - \text{KBr}$ в бромистом этиле . . . . .	224
13. И. Н. Путилова. Учение о лиофильных коллоидах. Сообщение IV . . . . .	227
14. И. Н. Путилова и С. М. Липатов. К учению о лиофильных коллоидах. Сообщение V . . . . .	232
15. С. С. Наметкин и А. И. Шаврыгин. Исследования в области гомологов камфорной группы. Сообщение IX . . . . .	239
16. А. П. Бархаш. Действие перекиси водорода на олефины . . . . .	254
17. В. В. Челинцев и Е. К. Никитин. Конденсация фурановых соединений. Сообщение IV . . . . .	256
18. В. В. Челинцев и М. Н. Тиличенко. Конденсация фурановых соединений. Сообщение V . . . . .	265
19. С. М. Ривкин и Е. А. Меерзон. Изомеризация линалоола в гераниол . . . . .	274
20. С. М. Ривкин. Синтез метилвафтилкетона . . . . .	277
21. С. Н. Наумов и З. М. Манулкин. Исследования в области металлоорганических соединений олова . . . . .	281



# SOMMAIRE

	Page
1. R. W. Merzlin. Sur la nature physico-chimique des systèmes binaires à température critique inférieure	161
2. Binajendra-Nat Sen. Sur la formation et la stabilité des ammoniates complexes	169
3. W. Pletz. Relations entre les propriétés explosives et la structure chimique	173
4. S. L. Kagan. Méthodes de la détermination des concentrations minimales. Comm. X.	179
5. N. D. Nagorskaja et A. W. Nowosselow. Equilibre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$	182
6. T. K. Gaponenkow. Indice de réfraction des hydrosols des composés pectiniques	185
7. S. Karpatchew, A. Stromberg et O. Poltoratzkaja. Electroconductibilité et poids spécifique dans le système des sels fondus $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$	189
8. P. K. Migal. Chaleurs d'adsorption des vapeurs du courant d'air sur le charbon actif à $24^\circ$	197
9. K. A. Koichechkow. Méthode de synthèse des composés organo-stanniques dihalogénés mixtes de la série grasse	211
10. A. W. Babaewa et T. A. Arichakowa. Equilibre dans le système $\text{NiCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$	216
11. A. W. Babaewa et L. P. Kljatchko-Gourwitch. Solubilité du fluorotantalate de potassium dans les solutions aqueuses de l'acide fluorique	220
12. W. A. Plotnikow et S. I. Jacobson. Etude électrochimique du système $\text{AlBr}_3-\text{KBr}$ dans le bromure d'éthylène	224
13. I. N. Pouillowa. Etude des colloïdes liophiles. Comm. IV. Sur la question de la solubilité de la gélatine et stabilité de leurs sols	227
14. I. N. Pouillowa et S. M. Lipatow. Sur l'étude des colloïdes liophiles. Comm. V. Propriétés physico-chimiques des fractions de la gélatine	232
15. S. S. Namjetkine et A. I. Chawriguine. Recherches dans le domaine des homologues du groupe de camphre. Comm. IX.	239
16. A. P. Barchach. Action du perhydrol sur les oléphines	254
17. W. W. Tchélintzew et E. K. Nikitine. Condensation des composés furaniques. Comm. IV.	256
18. W. W. Tchélintzew et M. N. Tilitchenko. Condensation des composés furaniques. Comm. V.	265
19. S. M. Riwkine et E. A. Méerson. Isomérisation linalool en de géraniol	274
20. S. M. Riwkine. Synthèse de la méthyl-naphyl-cétone	277
21. S. N. Naoumow. et Z. M. Manoulkine. Recherche dans le domaine de composés organo-stanniques	281



## ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1935 г.

№	НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Периодичность	ПОДПИСНАЯ ЦЕНА			
			на год		на 6 мес.	
1	Астрономический журнал . . . . .	6	18	—	9	—
2	Землеведение . . . . .	4	8	—	4	—
3	Математический сборник . . . . .	4	18	—	9	—
4	Труды Ленинградского о-ва естествоиспытателей . . . . .	3	9	—		
5	Журнал геофизики . . . . .	4	12	—	6	—
6	Известия Географического о-ва . . . . .	6	15	—	7	50
7	Почвоведение . . . . .	6	20	—		
8	Бюллетень Московского о-ва испытателей природы. — Отдел геологии. . . . .	6	12	—	6	—
9	Мироведение . . . . .	6	12	—	6	—
10	Журнал физической химии . . . . .	10	25	—	12	50
11	Бюллетень Московского о-ва испытателей природы. — Отдел биологии . . . . .	8	12	—	6	—
12	Записки Всеросс. минералогического о-ва . . . . .	2	8	—	4	—
13	Журнал экспериментальной и теоретической физики . . . . .	10	20	—	10	—
14	Журнал технической физики . . . . .	10	25	—	12	50
15	Успехи физических наук . . . . .	8	18	—	9	—
16	Журнал общей химии . . . . .	12	30	—	15	—
17	Журнал прикладной химии . . . . .	8	24	—	12	—
18	Успехи химии . . . . .	8	20	—	10	—

Подписку на журналы и деньги направляйте: Москва, центр, Ильинка, проезд Владимирова (Юшков пер., д. 4). Главной конторе периодических и подписных изданий ОНТИ „Техпериодика“.

Подписка принимается с 1 номера 1935 года отделениями, магазинами и уполномоченными ОНТИ, общественными сборщиками подписки на предприятиях, всеми магазинами КОГИЗА, всеми почтовыми отделениями и письмоносцами.

**ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ**

Главной конторой „Техпериодика“ организована специальная экспедиция для обеспечения аккуратной и своевременной высылки журналов подписчикам.

Подписка меньше чем на 3 месяца не принимается.

Имеются комплекты журналов за 1932 и 1933 гг.; по требованию они высылаются наложенным платежом.

Продажа в розницу отдельных номеров, а также комплектов за 1932 и 1933 гг. производится в магазине № 1 ОНТИ, Москва, Мясницкая, д. 6.

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ СЕРИЯ А

UNIVERSITY OF ILLINOIS  
LIBRARY-CHEMISTRY

# ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

В. ЖУРНАЛ ГОСУДАРСТВЕННОГО  
РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО О-ВА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. Е. Арбузов, И. И. Боргман (пом. ред.), Э. Д. Венус-Данилова  
(пом. ред.), Б. Н. Выропаев, С. Н. Данилов, И. И. Жуков,  
Ю. С. Залькинд, Н. А. Изгарышев, И. А. Каблуков, В. М. Кедров,  
В. А. Кистяковский, Н. С. Курнаков, Д. И. Лещенко (отв. ред.),  
Б. Н. Меншуткин, С. С. Наметкин, Н. И. Степанов, В. Е. Тищенко,  
А. Е. Фаворский (отв. ред.), В. Г. Хлопин, А. Е. Чичибабин,  
С. А. Щукарев

ТОМ V (LXVII)

ВЫП. 3

*Совместен, р. 289*



НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ СЕКТОР НКТИ

ПРАВЛЕНИЕ УНИВЕРСИТЕТАМИ И НАУЧНЫМИ УЧРЕЖДЕНИЯМИ НАРЕКОМПРОСА

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТИ СССР

ЛЕНИНГРАД

1935

МОСКВА

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Д. Степанов и Ф. Маршак. Окисление кислородом растворов сернокислой закиси олова . . . . .	Стр. 289
2. Е. В. Алексеевский и Т. Г. Плаченев. Влияние некоторых физических и химических факторов на активность угля. Сообщение VI. . . . .	294
3. Е. В. Алексеевский и Ф. Ю. Рачинский. Исследование сорбции водяных паров из тока воздуха неорганическими гелями . . . . .	299
4. З. Е. Косолапов. Исследование дегидратации этилового спирта со смешанными катализаторами . . . . .	307
5. <u>Н. А. Колозовский</u> , А. Бектуров и Ф. С. Куликов. Распределение предельных одноосновных жирных кислот между двумя соприкасающимися жидкими фазами. . . . .	319
6. В. А. Плотников и Д. П. Зосимович. Образование сплавов в гальванических элементах . . . . .	327
7. Е. И. Акумов и Б. Б. Васильев. Электролиз хлорида натрия в жидком аммиаке . . . . .	334
8. М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина. Изучение пирогенетических реакций уплотнения углеводородов. Сообщение II. . . . .	343
9. М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина. Изучение пирогенетических реакций уплотнения углеводородов. Сообщение III . . . . .	356
10. Г. А. Разуваев и М. М. Котон. Реакции перехода радикала фенила в металлоорганических соединениях . . . . .	361
11. Н. Н. Андреев и Л. Е. Куликова. К вопросу о переходе газа из растворенного состояния в дисперсное . . . . .	366
12. С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников. Исследования в области органических соединений таллия. Сообщение I. . . . .	371
13. С. С. Наметкин и Н. Н. Мельников. Исследования в области органических соединений таллия. Сообщение II . . . . .	373
14. В. А. Плотников, И. Л. Кацнельсон и С. Г. Фридман. Электрохимическое окисление толуола в эфирно-водном растворе фосфорной кислоты. . . . .	378
15. М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина. Изучение пирогенетических реакций уплотнения углеводородов. Сообщение III . . . . .	382
16. А. Е. Кретов и Я. Ф. Комиссаров. Тиокетоны жирного ряда. Сообщение I . . . . .	388
17. В. А. Плотников, Я. А. Фялков и В. П. Чалый. Электропроводность растворов LiI, NaI, RbI в жидком иоде . . . . .	392
18. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Комплексы нитросоединений бензольного ряда с кислотами . . . . .	401
19. С. А. Плетенев и В. Н. Розов. Приложение законов кинетики к некоторым вторичным процессам при электролизе . . . . .	413
20. Б. Л. Молдавский и С. Е. Лившиц. Изомеризация углеводородов. Сообщение I . . . . .	422
21. А. Г. Бергман. Об обменном разложении в отсутствии растворителя. Сообщение XXVII . . . . .	432
22. К. Э. Краузе, А. В. Памфилов и Е. Н. Рослякова. О дисперсности сажи . . . . .	438
23. В. А. Киреев, С. И. Каплан и М. А. Романчук. Определение растворимости этилена, пропилена и $\gamma$ -бутилена в некоторых растворителях при температурах от 20 до 40° при давлении ниже одной атмосферы . . . . .	444
24. Б. П. Федоров и А. А. Спрысков. Цветные реакции и спектрофотометрическое определение нитронафталинов . . . . .	450



# SOMMAIRE

	Page
1. D. Stépanow et F. Marchak. Oxydation par l'oxygène des solutions du sulfate stanneux	289
2. E. W. Aléxéjewskij et T. G. Platchenow. Influence de quelques facteurs physiques et chimiques sur l'activité du charbon. Communication VI	294
3. E. W. Aléxéjewskij et F. J. Ratchinskij. Étude de la sorption des vapeurs d'eau du courant d'air par les gels inorganiques	299
4. Z. E. Kossolapow. Étude de la deshydratation de l'alcool éthylique par des catalyseurs mixtes	307
5. N. A. Kolossowskij, A. Bectourow et F. S. Koulikow. Distribution des monoacides saturés gras entre deux phases liquides s'entre-touchantes	319
6. W. A. Plotnikow et D. P. Zossimowitch. Formation des alliages dans les éléments galvaniques	327
7. E. I. Achoumow et B. B. Wassiliew. Électrolyse du chlorure de sodium dans l'ammoniac liquide	334
8. M. W. Krausé, M. S. Nemtzow et E. A. Soskina. Étude des réactions pyrogenétiques de la polymérisation des hydrocarbures. Communication II	343
9. M. W. Krausé, M. S. Nemtzow et E. A. Soskina. Étude des réactions de polymérisation des hydrocarbures. Communication III	356
10. G. A. Razouwaew et M. M. Koton. Réactions de la migration du radical phényle dans les composés organo-métalliques	361
11. N. N. Andréjew et L. E. Koulikowa. Sur la question du passage de gaz de l'état dissous en état gazeux	366
12. S. S. Namjetkine et N. N. Melnikow. Recherches dans le domaine des composés organiques du thallium. Communication I	371
13. S. S. Namjetkine et N. N. Melnikow. Recherches dans le domaine des composés organiques du thallium. Communication II	373
14. W. A. Plotnikow, I. L. Katznelson et S. G. Fridman. Oxydation électrochimique de la toluène dans la solution éthéro-aqueuse de l'acide phosphorique	378
15. M. W. Krausé, M. S. Nemtzow et E. A. Soskina. Étude des réactions pyrogenétiques de polymérisation des hydrocarbures. Communication III	382
16. A. E. Krétow et J. F. Komissarow. Thiocétones de la série grasse. Communication I	388
17. W. A. Plotnikow, J. A. Fialkow et W. P. Tchallij. Electroconductibilité des solutions de LiJ, NaJ, RbJ dans l'iode liquide	392
18. B. W. Tronow et L. P. Koulew. Complexes des dérivés nitrés de la série de la benzène avec les acides	401
19. S. A. Piéténiew et W. N. Rosow. Application des lois de la cinétique à quelques procédés secondaires pendant l'électrolyse	413
20. B. M. Moldawskij et S. E. Liwchitz. Isomérisation des hydrocarbures. Communication I	422
21. A. G. Bergmann. Décomposition d'échange en absence du solvant. Communication XXVII	432
22. K. E. Krausé, A. W. Panfilow et E. N. Possljakowa. Sur la dispersion du noir de fumée	438
23. W. A. Kiréjew, S. I. Kaplan et M. A. Romantchouk. Détermination de la solubilité de l'éthylène, du propylène et du $\gamma$ -butylène dans quelques solvants à températures de 20° à 40° sous pressions plus basses qu'une atmosphère	444
24. B. P. Fedorow et A. A. Spriskow. Détermination spectrophotométrique et réactions colorées des nitro-naphtalènes	450

SEE  
PAGE  
289

SEE  
PAGE  
438

## ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1935 г.

№	НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Периодичность	ПОДПИСНАЯ ЦЕНА			
			на год	на 6 мес.		
1	Астрономический журнал . . . . .	6	18	—	9	—
2	Землеведение . . . . .	4	8	—	4	—
3	Математический сборник . . . . .	4	18	—	9	—
4	Труды Ленинградского о-ва естествоиспытателей . . . . .	3	9	—	—	—
5	Журнал геофизики . . . . .	4	12	—	6	—
6	Известия Географического о-ва . . . . .	6	15	—	7	50
7	Почвоведение . . . . .	6	20	—	—	—
8	Бюллетень Московского о-ва испытателей природы. — Отдел геологии. . . . .	6	12	—	6	—
9	Мироведение . . . . .	6	12	—	6	—
10	Журнал физической химии . . . . .	10	25	—	12	50
11	Бюллетень Московского о-ва испытателей природы. — Отдел биологии. . . . .	8	12	—	6	—
12	Записки Всеросс. минералогического о-ва . . . . .	2	8	—	4	—
13	Журнал экспериментальной и теоретической физики . . . . .	10	20	—	10	—
14	Журнал технической физики . . . . .	10	25	—	12	50
15	Успехи физических наук . . . . .	8	18	—	9	—
16	Журнал общей химии . . . . .	12	30	—	15	—
17	Журнал прикладной химии . . . . .	8	24	—	12	—
18	Успехи химии . . . . .	8	20	—	10	—

Подписку на журналы и деньги направляйте: Москва, центр, Ильинка, проезд Владимирова (Юшков пер., д. 4). Главной конторе периодических и подписных изданий ОНТИ „Техпериодика“.

Подписка принимается с 1 номера 1935 года отделениями, магазинами и уполномоченными ОНТИ, общественными сборщиками подписки на предприятиях, всеми магазинами КОГИЗа, всеми почтовыми отделениями и письмоносцами.

## ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ

Главной конторой „Техпериодика“ организована специальная экспедиция для обеспечения акуратной и своевременной высылки журналов подписчикам.

Подписка меньше чем на 3 месяца не принимается.

Имеются комплекты журналов за 1932 и 1933 гг.; по требованию они высылаются наложенным платежом.

Продажа в розницу отдельных номеров, а также комплектов за 1932 и 1933 гг. производится в магазине № 1 ОНТИ, Москва, Мясницкая, д. 6.

# ЖУРНАЛ

# ОБЩЕЙ ХИМИИ

---

В. ЖУРНАЛ ГОСУДАРСТВЕННОГО  
РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

---

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. Е. Арбузов, И. И. Боргман (пом. ред.), Э. Д. Венус-Данилова  
(пом. ред.), Б. Н. Выропаев, С. Н. Данилов, И. И. Жуков,  
Ю. С. Залькинд, Н. А. Изгарышев, И. А. Каблуков, Б. М. Кедров,  
В. А. Кистяковский, Н. С. Курнаков, Д. И. Лещенко (отв. ред.),  
Б. Н. Меншуткин, С. С. Наметкин, Н. И. Степанов, В. Е. Тищенко,  
А. Е. Фаворский (отв. ред.), В. Г. Хлопин, А. Е. Чичибабин,  
С. А. Щукарев

ТОМ V (LXVII)

ВЫП. 4

THE LIBRARY OF THE  
UNIVERSITY OF ILLINOIS  
APR 10 1945



НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ СЕКТОР НКТП

ПРАВЛЕНИЕ УНИВЕРСИТЕТАМИ И НАУЧНЫМИ УЧРЕЖДЕНИЯМИ НАРКОМПРОСА

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТП СССР

ЛЕНИНГРАД

1935

МОСКВА



## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. В. П. Радищев. Об обменном разложении в отсутствии растворителя . . . . .	455
2. Ф. М. Шемякин и А. Неумолотова. Калориметрическое определение титана галловой кислотой и сравнение с методом перекиси водорода . . . . .	491
3. С. М. Пузевская. К вопросу о новом систематическом ходе качественного анализа анионов . . . . .	498
4. Е. И. Ахумов и М. П. Головков. О химическом составе и оптических свойствах растворов. Сообщение I. . . . .	500
5. В. С. Малиновский. Действие иодистых алкилов на мышьякорганические соединения гетероциклического ряда . . . . .	510
6. С. П. Лагерев. Синтез $\beta$ -фенилбутанола . . . . .	515
7. С. П. Лагерев. О каталитическом гидрировании коричноэтилового эфира под давлением . . . . .	517
8. Ю. А. Болтунов и М. А. Ворсина. Применение биметаллических электродов к титрованию кислот и щелочей . . . . .	519
9. Н. Н. Андреев. Измерение размеров частиц в коллоидном растворе по интенсивности прошедшего через него света . . . . .	529
10. А. Л. Клебанский и К. К. Чевычалова. Синтез $\beta$ -хлорпропионовой и акриловой кислот путем конденсации фосгена с этиленом . . . . .	535
11. П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев. Нитрование углеводородов двуокисью азота в газовой фазе с применением (и без применения) ультрафиолетовых лучей. . . . .	549
12. П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина. Изучение способности к полимеризации замещенных стиролов в зависимости от их строения . . . . .	555
13. Г. В. Челинцев. О конденсации карбонильных соединений с веществами, способными образовывать металлорганические или таутомерные соединения под влиянием щелочных металлов и их водоразлагаемых производных . . . . .	562
14. Г. А. Разуваев и В. С. Малиновский. Гидроксипроизводные 10-алкил (арил) — 9:10 дигидрофенарсазина. Сообщение II. . . . .	570
15. Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и С. Е. Аркина. Гидроксипроизводные 10-алкил (арил) 9:10—дигидрофенарсазина. Сообщение III. . . . .	575
16. В. Н. Ипатьев и К. Фрейтаг. Реакция двойного разложения и окисления неорганических соединений под давлением . . . . .	580

## S O M M A I R

---

	Page
<i>F. M. Chémjakine et A. Neoumolotowa.</i> Détermination colorimétrique de titane au moyen de l'acide gallique et comparaison avec la méthode de l'eau oxygénéé . . .	491
<i>S. M. Pouséwskaja.</i> Sur la question de la nouvelle marche systématique de l'analyse qualitative des anions . . . . .	498
<i>E. I. Achoumow et M. P. Golowkow.</i> Sur la composition chimique et les propriétés chimiques des solutions. Communication I. . . . .	500
<i>W. S. Malinowskij.</i> Action de iodures d'alcydes sur les composés organoarséniés de la série hétérocyclique . . . . .	510
<i>S. P. Laguérew.</i> Synthèse du $\beta$ -phénylbutanol . . . . .	515
<i>S. P. Lagérew.</i> Sur la hydrogénation catalytique de l'éther-sel éthylique de l'acide cinnamique sous pression élevée . . . . .	517
<i>J. A. Boltounow et M. A. Worsina.</i> Application des électrodes bimétalliques à la titration des acides et des alcalis . . . . .	519
<i>N. N. Andréjew.</i> Détermination des dimensions des particules dans les solutions colloïdales par l'intensité de la lumière qui les a traversée . . . . .	529
<i>A. L. Klebanskij et K. K. Tchéwitchalowa.</i> Synthèse des acides $\beta$ -chlorpropionique et acrylique par la condensation du phosgène avec l'éthylène . . . . .	535
<i>P. P. Choriguine et A. W. Toptchiew.</i> Nitration des hydrocarbures par le dioxyde l'azote en phase gazeuse avec ou sans application des rayons ultraviolets . . . .	549
<i>P. P. Choriguine et N. W. Choriguina.</i> Étude de la capacité de polymérisation des styrolènes substitués en conséquence avec leur structure . . . . .	555
<i>G. W. Tchélintzew.</i> Sur la condensation des composés carbonyles avec les composés capables de former des dérivés métalloorganiques ou bien des dérivés tautomères sous l'action des métaux alcalins ou leurs dérivés décomposables par l'eau . . . .	562
<i>G. A. Rasouwaew et W. S. Malinowskij.</i> Dérivés hydroxylés du 10-alcyl (aryl)—9:10 dihydrophénarsasine. Communucation II . . . . .	570
<i>G. A. Rasouwaew, W. S. Malinowskij et S. E. Arkina.</i> Dérivés hydroxylés du 10-alcyl (aryl)—9:10 dihydrophénarsasine. Communication III . . . . .	575
<i>W. N. Ipatjew et K. Freitag.</i> Réaction de double décomposition et oxydation des composés inorganiques sous pression . . . . .	580

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. А. П. Семенцов. Некролог С. Н. Реформатского . . . . .	583
2. Е. Н. Таран. Об устойчивости титрованного раствора роданистого калия . . . . .	602
3. А. В. Памфилов, А. С. Худяков и Е. Г. Штандель. Хлорирование двуокиси титана . . . . .	605
4. В. Н. Ипатьев и П. В. Усачев. Окисление фосфора водой при высокой температуре и давлении в присутствии щелочи . . . . .	609
5. П. К. Мигаль. Механизм обменной адсорбции газов и паров . . . . .	614
6. М. С. Платонов и С. В. Анисимов. Действие галоидалкилов на тиоальдегиды и сложные тиоэфиры . . . . .	622
7. С. Карпачев и А. Стромберг. Коэффициент внутреннего трения в системе расплавленных солей $KCl - MgCl_2$ . . . . .	625
8. Я. Фиалков и Човник. Действие галогенидов калия на ртутро-хлорид . . . . .	631
9. С. И. Дьячковский и М. Ф. Иванова. Урановые коллоиды. Сообщение II . . . . .	638
10. В. В. Ипатьев и В. Г. Тронов. Вытеснение благородных металлов из растворов их солей водородом при атмосферном и повышенном давлении. Сообщение I . . . . .	644
11. В. Н. Уфимцев. Правила замещения при сульфировании нафталина и его производных . . . . .	653
12. В. В. Ипатьев и В. Г. Тронов. Вытеснение благородных металлов из растворов их солей водородом при атмосферном и высоком давлении. Сообщение II . . . . .	661
13. Ф. М. Шемякин и Т. В. Вашедченко. О цветных реакциях редких земель с пирогаллолом и галловой кислотой. Сообщение II . . . . .	662
14. Б. А. Рашкован. Определение малых концентраций мышьяковистого водорода в воздухе . . . . .	675
15. Н. С. Дроздов и Н. С. Лезнова. О получении и свойствах мезохлоракридина и акридона . . . . .	690
16. М. Усанович, Г. Козьмина и В. Тартаковская. Электропроводность и вязкость системы: серная кислота—нитробензол . . . . .	701
17. М. Услюнович и А. Тененбаум. Вязкость системы: уксусная кислота—нитробензол . . . . .	709
18. М. Усанович и А. Наумова. Электропроводность системы: серная кислота—уксусная кислота . . . . .	712



## SOMMAIRE

### Page

1. <i>A. P. Ssémentzow</i> . Nécrologe de <i>S. N. Réformatskij</i> . . . . .	583
2. <i>E. N. Tarane</i> . Sur la stabilité d'une solution titrée du sulfocyanate de potassium . . .	602
3. <i>A. W. Pamfilow</i> , <i>A. S. Choudjakow</i> et <i>E. G. Standell</i> . Chloruration du dioxyde de titane . . . . .	605
4. <i>W. N. Ipatjew</i> et <i>P. W. Oussatchew</i> . Oxydation du phosphore par l'eau à haute température sous pression en présence de l'alcali . . . . .	609
5. <i>P. K. Migal</i> . Mécanisme de l'adsorption d'échange des gazs et des vapeurs . . . . .	614
6. <i>M. S. Platonow</i> et <i>S. B. Anissimow</i> . Action des halogénures d'alcydes sur les thioal-déhydes et thioéthers composés . . . . .	622
7. <i>S. Karpatchew</i> et <i>A. Stromberg</i> . Coefficient de frottement intérieur dans le système des sels fondus $KCl-MgCl_2$ . . . . .	625
8. <i>J. Fialkow</i> et <i>Téhéwnik</i> . Action des halogénures de potassium sur le chlorure mer-cureux . . . . .	631
9. <i>S. I. Djatchkowskij</i> et <i>M. F. Iwanowa</i> . Colloïdes uraniques. Communication II . . .	638
10. <i>W. W. Ipatjew</i> et <i>W. G. Tronow</i> . Élimination des métaux nobles des solutions de leurs sels par l'hydrogène sous pression atmosphérique et élevée. Communication I.	643
11. <i>W. N. Oufimzew</i> . Règles de substitution pendant sulfuration de la naphthalène et ses dérivés . . . . .	653
12. <i>W. W. Ipatjew</i> et <i>W. G. Tronow</i> . Élimination des métaux nobles des solutions de leurs sels par l'hydrogène sous pression atmosphérique et élevée. Communication II.	661
13. <i>F. M. Chémjakine</i> et <i>T. W. Wachédtschenko</i> . Sur les réactions colorées des terres rares avec le pyrogallol et l'acide gallique. Communication II . . . . .	662
14. <i>B. A. Rachkowane</i> . Détermination des quantités minimales de l'arsine dans l'air . . .	675
15. <i>N. S. Drozdow</i> et <i>N. S. Léznowa</i> . Sur l'obtention et les propriétés du mésochlore-acridine et de l'acridone . . . . .	690
16. <i>M. Oussanowitch</i> , <i>G. Kozmina</i> et <i>W. Tartakowskaja</i> . Électroconductibilité et visco-sité du système: acide sulfurique — nitrobenzène . . . . .	701
17. <i>M. Oussanowitch</i> et <i>A. Ténenbaum</i> . Viscosité du système: acide acétique—nitroben-zène . . . . .	709
18. <i>M. Oussanowitch</i> et <i>A. Naoumowa</i> . Électroconductibilité du système: acide sulfu-rique — acide acétique . . . . .	712

## ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1935 г.

№	НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛОВ	Периодичность	ПОДПИСНАЯ ЦЕНА			
			на год		на 6 мес.	
1	Астрономический журнал . . . . .	6	18	—	9	—
2	Землеведение . . . . .	4	8	—	4	—
3	Математический сборник . . . . .	4	18	—	9	—
4	Труды Ленинградского о-ва естествоиспытателей . . . . .	3	9	—		
5	Журнал геофизики . . . . .	4	12	—	6	—
6	Известия Географического о-ва . . . . .	6	15	—	7	50
7	Почвоведение . . . . .	6	20	—		
8	Бюллетень Московского о-ва испытателей природы. Отдел геологии. . . . .	6	12	—	6	—
9	Мироведение . . . . .	6	12	—	6	—
10	Журнал физической химии . . . . .	10	25	—	12	50
11	Бюллетень Московского о-ва испытателей природы. Отдел биологии . . . . .	8	12	—	6	—
12	Записки Всеросс. минералогического о-ва	2	8	—	4	—
13	Журнал экспериментальной и теоретической физики . . . . .	10	20	—	10	—
14	Журнал технической физики . . . . .	10	25	—	12	50
15	Успехи физических наук . . . . .	8	18	—	9	—
16	Журнал общей химии . . . . .	12	30	—	15	—
17	Журнал прикладной химии . . . . .	8	24	—	12	—
18	Успехи химии . . . . .	8	20	—	10	—

Подписку на журналы и деньги направляйте: Москва, центр, Ильинка, проезд Владимирова (Юшков пер., д. 4). Главной конторе периодических и подписных изданий ОНТИ „Техпериодика“.

Подписка принимается с 1 номера 1935 года отделениями, магазинами и уполномоченными ОНТИ, общественными сборщиками подписки на предприятиях, всеми магазинами КОГИЗа, всеми почтовыми отделениями и письмоносцами.

## ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ

Главной конторой „Техпериодика“ организована специальная экспедиция для обеспечения аккуратной и своевременной высылки журналов подписчикам.

Подписка меньше чем на 3 месяца не принимается.

Имеются комплекты журналов за 1932 и 1933 гг.; по требованию они высылаются наложенным платежом.

Продажа в розницу отдельных номеров, а также комплектов за 1932 и 1933 гг. производится в магазине № 1 ОНТИ, Москва, Мясницкая, д. 6.

# ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Б. ЖУРНАЛ ГОСУДАРСТВЕННОГО  
РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО О-ВА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. Е. Арбузов, И. И. Боргман (пом. ред.), Э. Д. Венус-Данилова  
(пом. ред.), Б. Н. Выропаев, С. Н. Данилов, И. И. Жуков,  
Ю. С. Залькинд, Н. А. Изгарышев, И. А. Каблуков, Б. М. Кедров,  
В. А. Кистяковский, Н. С. Курнаков, Д. И. Лещенко (отв. ред.),  
Б. Н. Меншуткин, С. С. Наметьин, Н. И. Степанов, В. Е. Тищенко,  
А. Е. Фаворский (отв. ред.), В. Г. Хлопин, А. Е. Чичибабин,  
С. А. Щукарев

ТОМ V (LXVII)

ВЫП. 6



НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ СЕКТОР НКТП

УПРАВЛЕНИЕ УНИВЕРСИТЕТАМИ И НАУЧНЫМИ УЧРЕЖДЕНИЯМИ НАРЕКОМПРОСА

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТП СССР

ЛЕНИНГРАД

193

МОСКВА



# СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский и Д. А. Година, Дигидроокиси третичных арсинов, арсониевые основания и их соли . . . . .	721
2. С. И. Дьячковский, К теории электрокапиллярного метода качественного анализа . . . . .	728
3. С. И. Дьячковский и В. А. Ливанская, Коллоидно-химический гидролиз белковых веществ . . . . .	731
4. П. С. Пищимука, О смоляной кислоте из живицы из <i>Pinus silvestris</i> . . . . .	738
5. П. С. Пищимука, О продукте нитрования смоляной кислоты из <i>Pinus silvestris</i> . . . . .	752
6. И. Цукерваник и Токарева, О конденсации спиртов с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия. II. Конденсация вторичных спиртов с бензолом и толуолом . . . . .	764
7. И. Цукерваник и З. Назаров, Новые методы алкилирования фенолов . . . . .	767
8. Р. В. Мерцлин и В. Р. Усть-Качкинцев, К вопросу о расслаиваемости двойных жидких систем . . . . .	771
9. Р. Гольц, Точное измерение объемов и точное титрование . . . . .	779
10. Л. Е. Сабина и Л. И. Терпугов, Поверхностное натяжение системы серная кислота—вода . . . . .	783
11. О. О. Магидсон и И. В. Лосин, Соединения пиридина с трехвалентным иодом . . . . .	788
12. А. Вальдман и Л. Л. Клячко-Гурвич, Растворимость азотнокислого кобальта в водных растворах азотной кислоты и точки превращения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	791
13. А. С. Гизберг, О гидрогенизационном катализе . . . . .	795
14. М. С. Скачави-Григорьева и Е. Б. Штернин, Исследования в области концентрированных растворов. I. Электропроводность, вязкость и плотность расплавленной соли $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ и концентрированных растворов ее . . . . .	799
15. В. К. Семченко и Т. Н. Иванова, Взаимная растворимость и поверхностное натяжение. Сообщение 2. Поверхностная активность и дипольный момент . . . . .	807
16. А. А. Витт и Ф. М. Шемякин, К теории физико-химических периодических процессов. Сообщение 1. . . . .	814
17. В. Г. Моор, Н. В. Стригалева и Л. В. Шилева, Кинетика и механизм термических превращений непредельных углеводородов. Ст. 1. Термическая полимеризация бутадиена-1,3 при атмосферном давлении . . . . .	818
18. Д. Н. Тарасенков и П. А. Кожемяков, Упругость пара $\text{ZnCl}_2$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{CdCl}_2$ , $\text{CuCl}_2$ и $\text{AgCl}$ . . . . .	830
19. Д. Н. Тарасенков и А. Б. Богословская, К вопросу о диссоциации $\text{NiS}$ . . . . .	836
20. Н. Н. Мельников. Исследование в области анализа органических соединений. Сообщение 1. . . . .	839
21. Н. Н. Мельников, Исследование в области анализа органических соединений. Сообщение 2. . . . .	841
22. Е. И. Ахумов, Исследование агрегатных состояний . . . . .	843
23. В. И. Нестерова, Н. Н. Петин и К. В. Топчиева, Исследование равновесия и поверхностных явлений в системе вода—муравьиная кислота—фенол . . . . .	848
24. С. И. Соколов и Р. А. Дулицкая, О взаимодействии желатин с солями железа, алюминия и хрома . . . . .	862
25. В. Н. Крестинский и М. К. Келбозская, Исследования в ацетиленовом ряду. Сообщение 6. . . . .	871

# SOMMAIRE

	Page
1. G. A. Rasowaew, W. S. Malinowsky et D. A. Godina, Dihydrooxydes des arsines tertiaires, bases arsonées et leurs sels . . . . .	721
2. S. I. Djatchkowskij, Sur la théorie de la méthode électro-capillaire de l'analyse qualitative . . . . .	728
3. S. I. Djatchkowskij et W. A. Liwanskaja. Hydrolyse colloïdo-chimique des matières albuminoïdes . . . . .	731
4. P. S. Pistchémouka, Sur l'acide résinique de l'essence de térébenthine de Pinus silvestris Comm. unication 1. S . . . . .	738
5. P. S. Pistchémouka, Sur la nitration de l'acide résinique de l'essence de térébenthine de Pinus silvestris. Comm. unication 2 . . . . .	752
6. I. Tzoukerwanik et Tokarewa, Sur la condensation des alcools avec les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium. II. Condensation des alcools secondaires avec la benzène et la toluène . . . . .	764
7. I. Tzoukerwanik et Z. Nasarow, Nouvelles méthodes de l'alcoylation des phénols . . . . .	767
8. R. W. Merzline et W. R. Oust-Katchkintzew, Sur la question de la division des systèmes liquides doubles en deux couches . . . . .	771
9. R. Goltz, Mesurage exacte des volumes et titration exacte . . . . .	772
10. L. E. Ssabinina et L. I. Terpougow, Tension superficielle du système: acide sulfurique — eau . . . . .	783
11. O. O. Maguidsonn et I. W. Lossine, Composés du pyridine avec l'iode trivalents . . . . .	788
12. A. Waldmann et L. L. Kljatchko-Gourwitch, Solubilité du nitrate de cobalt dan les solutions aqueuses de l'acide nitrique et points de transformation de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	791
13. A. S. Guinsberg, Sur la catalyze de hydrogénation . . . . .	795
14. M. S. Skanawi-Grigorjéwa et E. B. Sternine, Recherches dans le domaine des solutions concentrées. I. Electro-conductibilité, viscosité et densité du sel $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ en état fondu et en état de solution concentrée . . . . .	799
15. W. K. Ssémentchenko et T. N. Iwanowa, Solubilité réciproque et tension superficielle. Comm. unication 2. Activité superficielle et moment dipôle . . . . .	807
16. A. A. Witt et F. M. Chémjakine, Sur la théorie des procédés physicochimiques périodiques. Communication 1 . . . . .	814
17. W. G. Moor, N. W. Strigalewa et L. W. Chiljaéwa, Cinétique et mécanisme des transformations thermiques des hydrocarbures non saturés. Mém. I. Polymérisation thermique du butadiène-1-3 sans pression ordinaire . . . . .	818
18. D. N. Tarassenkow et P. A. Kogémjakine, Tension de vapeur $\text{ZnCl}_2$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{CdCl}_2$ , $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ et $\text{AgCl}$ . . . . .	830
19. D. N. Tarassenkow et A. W. Bogoslowskaja, Sur la question de la dissociation de $\text{NiS}$ . . . . .	836
20. N. N. Melnikow, Recherche dans le domaine de l'analyse des composés organiques. Communication 1 . . . . .	839
21. N. N. Melnikow, Recherche dans le domaine de l'analyse des composés organiques. Communication 2 . . . . .	841
22. E. I. Acchoumow, Etude des états agrégatifs . . . . .	843
23. W. I. Nestérowa, N. N. Péline et K. W. Toptchaéwa. Etude de l'équilibre et des phénomènes superficiels dans le système: eau — acide formique — phenol . . . . .	848
24. S. I. Ssokolow et R. A. Doulitzkaja, Sur la réaction de la gélatine avec les sels de fer, d'aluminium et de chrome . . . . .	862
25. W. N. Krestinskij et M. K. Kelbowskaja, Recherches dans la série acétylénique. Communication 6 . . . . .	871

## ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

Продолжается подписка на 1935 год на научные журналы, органы  
Управления университетов и научно-исследовательских учреж-  
дений Наркомпроса и НИС НКТП

### ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Рассчитан на химиков, работающих в  
научных институтах, вузах, втузах и на  
заводах.

12 №№ в год.

Подписная цена:

на год 30 р., на 6 месяцев 15 р.,

на 3 месяца 7 р. 50 к.

Отд. № 2 р. 50 к.

### ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Рассчитан на химиков, работающих  
в институтах, вузах, втузах и на заводах.

8 №№ в год.

Подписная цена:

на год 24 р., на 6 месяцев 12 р.

Отд. № 3 р.

### ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Рассчитан на научных работников и  
инженеров высшей квалификации.

10 №№ в год.

Подписная цена:

на год 25 р., на 6 месяцев 12 р. 50 к.

Отд. № 2 р. 50 к.

### УСПЕХИ ХИМИИ

Рассчитан на научных сотрудников  
институтов, химиков, инженерно-тех-  
нических работников, преподавателей  
втузов и вузов и всех интересующихся  
достижениями в области химии и имею-  
щих соответствующую подготовку.

8 №№ в год.

Подписная цена:

на год 20 р., на 6 месяцев 10 р.

Отд. № 2 р. 50 к.

ПОДПИСКУ НА ЖУРНАЛЫ И ДЕНЬГИ НАПРАВЛЯЙТЕ ПО АДРЕСУ:  
Москва, 19, Гоголевский бульвар, 27, Главной конторе периодических и подпис-  
ных изданий ОНТИ „ТЕХПЕРИОДИКА“.

Деньги можно также перечислять на расчетный счет Главной конторы ОНТИ  
„Техпериодика“ № 3708 в Моск. обл. конторе Госбанка.

Подписка принимается: отделениями, магазинами и уполномоченными ОНТИ,  
снабженными соответствующими удостоверениями, по квитанционным книжкам со  
штампом 1935 год на квитанции (без штампа квитанционные книжки „Техпериодики“  
недействительны), а также общественными сборщиками подписки на предприятиях,  
отд. и магазинами Когиза, отделениями Союзпечати, всеми почт. отд. и письмоносцами.



















UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA

540.5ZH C001  
ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII MOSKVA  
5:1 1935



3 0112 025958155